This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

TNP
·P44
—
1

Elektro-technische BIBLIOTHEK

Elektrometallurgie
und
Galvanotechnik.

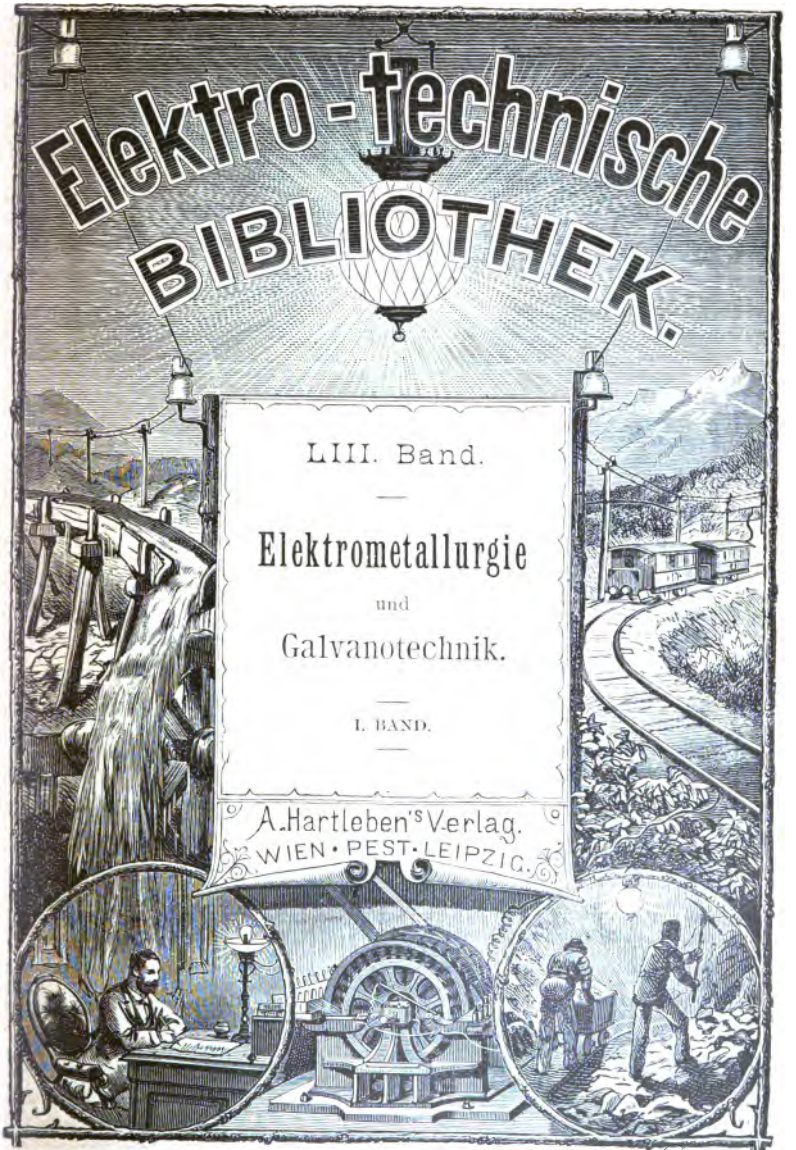
Erster Band.

Digitized by Google

Library
of the
University of Wisconsin

Digitized by Google

Digitized by Google



Digitized by Google

A. Hartleben's Elektro-technische Bibliothek.

Eine Darstellung des ganzen Gebietes

der angewendeten Elektricität nach dem Standpunkte der Gegenwart.

Mit Tausenden von Abbildungen.

INHALT DER SAMMLUNG:

I. Band. Glaser-De Cew. **Die dynamo-elektrischen Maschinen.** Ihre Geschichte, Grundlagen, Construction und Anwendungen. 6. Aufl., bearbeitet von Dr. F. Auerbach. — II. Band. **Die elektrische Kraftübertragung** und ihre Anwendung in der Praxis, mit besonderer Rücksicht auf die Fortleitung und Vertheilung des elektrischen Stromes. Von Eduard Japing. 3. Auflage. — III. Band. **Das elektrische Licht.** Von Dr. A. von Urbanitzky. 3. Auflage. — IV. Band. **Die galvanischen Batterien, Accumulatoren und Thermosäulen.** Eine Beschreibung der hydro- und thermo-elektrischen Stromquellen mit besonderer Rücksicht auf die Bedürfnisse der Praxis. Von W. Ph. Hauck. 4. Auflage. — V. Band. **Die Verkehrs-Telegraphie,** mit besonderer Rücksicht auf die Bedürfnisse der Praxis. Von J. Sack. — VI. Band. **Telephon, Mikrophon und Radiophon,** mit besonderer Rücksicht auf ihre Anwendung in der Praxis. Von Theodor Schwartze. 3. Auflage. — VII. Band. **Die Elektrolyse, Galvanoplastik und Reinmetallgewinnung,** mit besonderer Rücksicht auf ihre Anwendung in der Praxis. Von Eduard Japing. 2. Auflage. — VIII. Band. **Die elektrischen Mess- und Präcisions-Instrumente.** Ein Leitfaden der elektrischen Messkunde. Von A. Wilke. 2. Auflage. — IX. Band. **Die Grundlehren der Elektricität,** mit besonderer Rücksicht auf ihre Anwendungen in der Praxis. Von W. Ph. Hauck. 3. Auflage. — X. Band. **Elektrisches Formelbuch** mit einem Anhange, enthaltend die elektrische Terminologie in deutscher, französischer und englischer Sprache. Von Prof. Dr. P. Zech. — XI. Band. **Die elektrischen Beleuchtungs-Anlagen,** mit besonderer Berücksichtigung ihrer praktischen Ausführung. Von Dr. A. v. Urbanitzky. 3. Auflage. — XII. Band. **Die elektrischen Einrichtungen der Eisenbahnen und das Signalwesen.** Von L. Kohlfürst. — XIII. Band. **Die elektrischen Uhren und die Feuerwehr-Telegraphie.** Von Dr. A. Tobler. — XIV. Band. **Die Haus- und Hôtel-Telegraphie.** Von O. Canter. 2. Auflage. — XV. Band. **Die Anwendung der Elektricität für militärische Zwecke.** Von Dr. Fr. Waechter. — XVI. Band. **Die elektrischen Leitungen und ihre Anlage für alle Zwecke der Praxis.** Von J. Zacharias. 2. Auflage. — XVII. Band. **Die elektrische Eisenbahn** bezüglich ihres Baues und Betriebes. Von Josef Krämer. — XVIII. Band **Die Elektro-Technik in der praktischen Heilkunde.** Von Prof. Dr. Rud. Lewandowski. — XIX. Band. **Die Spannungselektricität, ihre Gesetze, Wirkungen und technischen Anwendungen.** Von Prof. K. W. Zenger. — XX. Band. **Die Weltliteratur der Elektricität und des Magnetismus, 1860—1883.** Von Gustav May. — XXI. **Die Motoren der elektrischen Maschinen** mit Bezug auf Theorie, Construction und Betrieb. Von Theodor Schwartze. — XXII. Band. **Die Generatoren hochgespannter Elektricität.** Von Prof. Dr. J. G. Wallentin. — XXIII. Band. **Das Potential** und seine Anwendung zur Erklärung elektrischer Erscheinungen. Von Dr. O. Tumlirz. — XXIV. Band. **Die Unterhaltung und Reparatur der elektrischen Leitungen.** Von J. Zacharias. — XXV. Band. **Die Mehrfach-Telegraphie auf Einem Drahte.** Von A. E. Granfeld. — XXVI. Band. **Die Kabeltelegraphie.** Von Max Jüllig. — XXVII. Band. **Das Glühlicht,** sein Wesen und seine Erfordernisse. Von Etienne de Fodor. — XXVIII. Band. **Geschichte der Elektricität.** Von Dr. Gustav Albrecht. — XXIX. Band. **Blitz und Blitz-Schutzvorrichtungen.** Von Dr. A. v. Urbanitzky. — XXX. Band. **Die Galvanostegie** mit besonderer Berücksichtigung der fabriksmässigen Herstellung von Metallüberzügen. Von Josef Schaschl. — XXXI. Band. **Die Technik des Fernsprechwesens.** Von Dr. V. Wietlisbach. — XXXII. Band. **Die elektro-technische Photometrie.** Von Dr. Hugo Krüss. — XXXIII. Band. **Die Laboratorien der Elektro-Technik.** Von August Neumayer. — XXXIV. Band. **Elektricität und Magnetismus im Alterthume.** Von Dr. A. v. Urbanitzky. — XXXV. Band. **Magnetismus und Hypnotismus.** Von G. W. Gessmann. 2. Auflage. — XXXVI. Band. **Die Anwendung der Elektricität bei registrirenden Apparaten.** Von Dr. Ernst Gerland. — XXXVII. Band. **Elektricität und Magnetismus als kosmotellurische Kräfte.** Von Dr. Theodor Hoh. — XXXVIII. Band. **Die Wirkungsgesetze der dynamo-elektrischen Maschinen.** Von Dr. F. Auerbach. — XXXIX. Band. **Materialien für Kostenvoranschläge elektrischer Lichtanlagen.** Von Etienne de Fodor. — XL. Band. **Die Zeittelegraphen und die elektrischen Uhren vom praktischen Standpunkte.** Von Ladislaus Fiedler. — XLI Band. **Die elektrischen Motoren** mit besond. Berücksichtigung der elektrischen Strassenbahnen. Von Etienne de Fodor. — XLII. Band. **Die Glühlampe.** Ihre Herstellung und Anwendung in der Praxis. Von J. Zacharias. — XLIII. Band. **Die elektrischen Verbrauchsmesser.** Von Etienne de Fodor. — XLIV. Band. **Die elektrische Schweissung und Löthung.** Von Etienne de Fodor. — XLV. Band. **Die elektrischen Accumulatoren** und ihre Verwendung in der Praxis. Von J. Sack. — XLVI. Band. **Elektricität direct aus Kohle.** Von Etienne de Fodor. — XLVII., XLVIII., XLIX. und L. Band. **Angewandte Elektrochemie.** In vier Bänden. Von Dr. Franz Peters. I. Band, Die Primär- und Secundär-Elemente. II. Band, 1. und 2. Abtheilung, Anorganische Elektrochemie. III. Band, Organische Elektrochemie. — LI. und LII. Band. **Materialistisch-hypothetische Sätze** und Erklärung des Wesens und der Kraftäusserungen des elektrischen Fluidums. In zwei Bänden. Von Dr. F. Ph. Stögermayr. — LIII., LIV., LV. und LVI. Band. **Elektrometallurgie und Galvanotechnik.** Ein Hand- und Nachschlagebuch für die Gewinnung und Bearbeitung der Metalle auf elektrischem Wege. U. s. w. In vier Bdn. Von Dr. Fr. Peters.

Pro Band geheftet à 1 fl. 65 kr. = 3 Mark = 4 Franc = 1 R. 80 Kop.; eleg. gebunden à 2 fl. 20 kr. = 4 Mark = 5 Franc 35 Cts. = 2 R. 40 Kop. pro Band.

Jeder Band ist für sich vollkommen abgeschlossen und einzeln käuflich.

A. Hartleben's Verlag in Wien, Pest und Leipzig.

Elektrometallurgie und Galvanotechnik.

Ein Hand- und Nachschlagebuch

für die

Gewinnung und Bearbeitung von Metallen auf elektrischem Wege

von

Dr. Franz Peters.

In vier Bänden.

Erster Band:

Die Halb- und Leichtmetalle.

Mit 72 Abbildungen.

Wien. Pest. Leipzig.
A. Hartleben's Verlag.
1900.

Alle Rechte vorbehalten.

Digitized by Google

K. und k. Hofbuchdrucker Fr. Winiker & Schickardt, Brünn.

Digitized by Google

138132
JAN 20 1910
TNP
.P44
1
6971498

Vorwort.

Wenn auch für die Elektrometallurgie, Galvanoplastik und Galvanostegie schon gute Lehrbücher vorhanden sind, so mangelte doch ein Werk, das eine möglichst vollständige Zusammenstellung dessen bot, was bisher in Zeit- und Patentschriften über die Gewinnung und die Bearbeitung der Metalle mit Hilfe des elektrischen Stromes veröffentlicht worden ist. Dieser Mangel hat sich nicht nur im allgemeinen dem Elektrochemiker und Metallurgen, dem Galvanoplastiker und Elektrotechniker, sondern auch dem Erfinder und Patentanwalt bemerkbar gemacht, wenn es sich darum handelte, die Frage nach der Neuheit eines Erfindungsgedankens zu bejahen oder zu verneinen. Diesen allen soll das vorliegende Buch ein Führer werden, der ihnen viel Mühe und Verdruss ersparen möchte.

Die Lückenlosigkeit wurde vor allem bei der Patentliteratur angestrebt, die von den ersten Anfängen der hier behandelten Technik bis zur jüngsten Gegenwart berücksichtigt worden ist. Wesentliche Lücken werden sich auch bei dem aus der Journal-Literatur Gebrachten nicht auffinden lassen, wenn auch manches nur kurz angedeutet, oder allein in die Quellen-Nachweise aufgenommen worden ist.

Aus den deutschen Patentschriften wurden nur unnütze Breiten und Weitläufigkeiten fortgelassen. Sie ausführlich zu bringen, rechtfertigt sich dadurch, dass sie manche Beobachtung und manchen Gedanken enthalten, der, auch

Digitized by Google

wenn nicht patentiert, so doch beachtenswert ist. Die wörtliche Anführung der Patentansprüche wurde durch den eingangs kurz angedeuteten Plan bei Abfassung des Buches bedingt. So weit es möglich war, oder nothwendig erschien, wurde Kritik geübt.

Die „Elektrometallurgie und Galvanotechnik“ wird vier Bände umfassen, die gleichzeitig erscheinen.

Der hier vorliegende erste behandelt die Gewinnung und Bearbeitung der Halb- und Leichtmetalle auf elektrischem Wege. Die Alkali- und Erdalkalimetalle sind nicht mit aufgenommen worden, da sie weniger das Interesse des Metallurgen als das des Chemikers besitzen, und bereits in meiner „Angewandten Elektrochemie“ eingehend besprochen worden sind.

Der Verfasser.

Digitized by Google

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
1. Antimon	1
a) Gewinnung	2
b) Raffination	10
c) Überzüge	13
2. Zinn	15
a) Gewinnung aus Erzen, Schlacken und Legierungen	15
b) Verarbeitung von Weißblechabfällen	19
c) Verzinnung	34
d) Metallkrystalle und Legierungen	47
3. Wismuth	50
4. Beryllium	52
5. Magnesium	57
a) Gewinnung aus dem Schmelzfluss	57
b) Gewinnung aus wässrigen Lösungen	83
6. Aluminium	90
a) Erze und Ausgangsmaterialien	90
b) Geschichte	91
c) Darstellung und Reinigung einiger Ausgangsmaterialien	92
d) Gewinnung aus dem Schmelzfluss	99
1. Gewinnung aus Halogensalz-Schmelzen	100
2. Gewinnung aus Thonerde oder Thonerde-Gemischen	132
3. Gewinnung aus Silicaten	193
4. Gewinnung aus den Sulfiden	199
e) Gewinnung aus wässrigen Lösungen	205
f) Überziehen von Aluminium mit andern Metallen	238
g) Verschiedenes und Statistik	255
Literatur	259

Das Patent- und Namenregister für alle vier Bände zusammen befindet sich am Schlusse des vierten Bandes.

Digitized by Google

Abkürzungen.

A. = Ampère.
Bé. = Beaumé.
D_{qm} = Stromdichte auf 1 *qm* (entsprechend für 1 *qdm* und 1 *qcm*).
$D_{K, qm}$ = Kathoden-Stromdichte auf 1 *qm* (entsprechend für die Anode).
E. = Spannung.
EMK. = Elektromotorische Kraft.
J. = Stromstärke.
KW. = Kilowatt.
Mol. = Molecül.
Pf. = Pferdekraft.
Th. = Gewichtstheil.
V. = Volt.
Vol. = Volumen.
W. = Watt.

Die anderen Abkürzungen sind die allgemein gebräuchlichen und jedem verständlich.

Digitized by Google

1. Antimon.

Die Vorschläge zur elektrolytischen Fällung von Antimon, die allein geschichtliches und rein wissenschaftliches Interesse beanspruchen, seien hier nur kurz erwähnt.[1]) Matteuci[2]) zerlegte salzsäurehaltiges geschmolzenes Antimonchlorid,[3]) Macareñas y Hernandez[4]) seine Lösung in Salzsäure. Aus dieser erhielt Gore[5]) explosives Antimon, das in etwas anderer Modification auch Böttger[6]) aus der mit Soda fast neutralisierten Lösung darstellen konnte. Letzterer Forscher elektrolysierte auch Lösungen von Brechweinstein und Natriumsulfantimoniatlaugen, die dann später[7]) von anderen Forschern für elektroanalytische Zwecke häufiger angewendet wurden. Gewöhnliches Antimon erhält man nach Pfeifer[8]) auch aus verdünnten salzsauren Lösungen und nach Bertrand[9]) aus Antimon-Ammoniumchlorid-Laugen, während Bromid- und Jodidlösungen nach Gore[10]) wieder explosive Modificationen ergeben.

[1]) Näheres darüber siehe F. Peters, Angewandte Elektrochemie, Bd. 2, Abth. 1, S. 135. — [2]) Bibl. univ. (1839) 20, 159; 21, 153; 23, 352; (1840) 26, 380; Archives (1846) 1, 324; Ann. Chim. Phys. (1839) 71, 90. — [3]) Reines leitet nach Buff sehr schlecht. — [4]) Cronaca cientifica (1880) 3, 86; Wied. Beibl. 4, 402. — [5]) Phil. Mag. (1855) [4] 9, 73; (1858) [4] 16, 441; Pogg. Ann. 95, 173; 103, 486. — [6]) Pogg. Ann. (1858) 104, 292; J. prakt. Ch. 73, 484. — [7]) Vgl. die Literaturzusammenstellung in: F. Peters, Angewandte Elektrochemie, Bd. 2, Abth. 1, S. 141. — [8]) Ann. (1881) 209, 161. — [9]) Compt. rend. (1876) 83, 854. — [10]) Phil. Mag. (1863) [4] 25, 479; Phil. Trans. 1862, 325.

Digitized by Google

a) Gewinnung des Antimons.[1])

Methoden zur Gewinnung des Antimons direct aus den Erzen haben wohl kaum Aussicht auf Erfolg. Sie scheinen auch nicht häufig versucht worden zu sein. Wenigstens konnte ich nur ein Verfahren finden, das hierher gehört, nämlich das von A. D. Ancel und J. M. A. Thiollier.[2]) Sie arbeiten in der anderweitig[3]) näher beschriebenen Art in heißer Potaschelösung oder Salzbädern, die Säuren enthalten, die mit Antimon lösliche Salze bilden.

Bei allen anderen vorgeschlagenen elektrolytischen Processen zur Antimongewinnung werden erst Lösungen hergestellt.

J. Jones[4]) behandelt goldhaltige Antimonerze in geschlossenen Gefäßen unter Umrühren und Erwärmen mit Salzsäure. Die Lösung wird unter Verwendung unlöslicher Anoden elektrolysiert. Sie muss nach dem vorhin Erwähnten[5]) verdünnt sein, wenn keine explosive Modification fallen soll.

Eine saure Lösung zur Fällung verwenden auch Rudolph Koepp & Co.,[6]) die dadurch einfacher und billiger als Borchers[7]) arbeiten wollen, dass sie Antimonerze mit Eisenoxydsalzlösungen behandeln. Ähnlich wie andere Schwefelmetalle wird auch Antimontrisulfid durch Eisenoxydsalze zersetzt, indem unter Reduction des Eisenoxyds zu Oxydul und Abscheidung von Schwefel Antimonoxyd in Lösung geht. Eisenchlorid zum Beispiel wirkt nach der Gleichung:

$$6\ Fe\ Cl_3 + Sb_2\ S_3 = 6\ Fe\ Cl_2 + Sb_2\ Cl_6 + 3\ S.$$

Die Reaction verläuft quantitativ und außerordentlich

[1]) Vgl. a. E. Ronco, Ind. électroch. (1898) 2, 77; Meyrueis, Mongin und Basse (F. P. 6. 5. 1893) elektrolysieren Antimonalkalidoppelchlorid. — [2]) E. P. 942 vom 20. 2. 1883; vgl. a. Bd. 3. — [3]) Vgl. beim Aluminium. — [4]) E. P. 10.097 vom 12. 5. 1896; El. Rev. (1897) 40, 46. — [5]) Siehe S. 1. — [6]) D. P. 66.547 vom 12. 4. 1892; E. P. 12.733 vom 11. 7. 1892. — [7]) Siehe S. 4.

Digitized by Google

rasch, wenn man etwas freie Salzsäure oder noch besser ein Halogensalz, z. B. Chlornatrium, zusetzt. Die so erhaltene Antimonlösung führen sie den durch ein Diaphragma von den Anoden getrennten Kathoden eines elektrolytischen Bades zu, den Anoden dagegen die antimonfreie Eisenchlorürlösung der Kathoden. Während nun an der negativen Elektrode das Antimon ausgefällt wird, wird gleichzeitig an der positiven Elektrode das Eisenchlorür oxydiert und zu Eisenchlorid regeneriert. Das Eisenchlorid wird dann wieder zum Lösen der betreffenden Antimonverbindungen benutzt. Anoden und Kathoden können aus Blei sein. Der Elektrolyt wird zweckmäßig auf circa 50° erwärmt und bewegt. Will man das Antimon fest (nicht schwammig) auf der Kathode niederschlagen, so wendet man mit Vortheil $D_{qm} = 40\,A.$ an.

Patentanspruch: Gewinnung von Antimon durch Behandeln von schwefelantimonhaltigen Stoffen mit Eisenoxydsalzen, allein oder in Gegenwart von Halogensalzen, und elektrolytisches Ausfällen des Antimons unter gleichzeitiger Oxydation des entstandenen Eisenoxyduls zu Eisenoxydsalz.

Auch C. A. Hering,[1]) der im übrigen dem alten Aussaigern den Vorzug vor allen elektrolytischen Methoden gibt, hält das Verfahren von Koepp für angenehmer und billiger als die Processe von Borchers und von Sanderson,[2]) obwohl auch bei ihm das Umschmelzen des Kathodenproducts nicht zu umgehen sein werde.

Ähnlich wie Koepp verwendet M. G. Bachimont[3]) die Lösung der Chloride des Antimons und Arsens in Eisenchlorürlösung zur Fällung jener Metalle.

Trotz der behaupteten Vorzüge der eben erwähnten Processe sind die am weitesten durchgearbeiteten elektrolytischen Verfahren zur Antimongewinnung nichtsdestoweniger

[1]) Dingl. (1892) 286, 287; El. Rev. (1893) 33, 204. — [2]) Siehe S. 4 u. 10. — [3]) D. P. 80.225 vom 19. 5. 1894; Näheres siehe S. 15.

Digitized by Google

diejenigen, die Sulfantimoniatlösung als Elektrolyten gebrauchen.

Durch Versuche in größerem Maassstabe hat W. Borchers[1]) erwiesen, dass aus den Lösungen der Sulfosalze das Antimon quantitativ fällt, unter glattem Verlaufe der Reaction, wenn auf 1Mol. oxydierbaren Schwefels 1Mol. neutralisationsfähigen Natriums kommt. Größerer Schwefelgehalt hat Schwefelabscheidung, kleinerer Erhöhung des Widerstandes zur Folge. Die Antimonabscheidung ist jedenfalls eine indirecte, gemäß den Formeln:

$$\begin{cases} 2\ Na_3\ Sb\ S_3 + 6\ H = Sb_2 + 6\ Na\ H\ S \\ 6\ Na\ H\ S + 3\ O = 3\ H_2\ O + 3\ Na_2\ S_2 \end{cases}$$

oder

$$2\ Na_3\ Sb\ S_4 + 2\ Na\ O\ H + 6\ H = Sb_2 + 2\ Na_2\ S_2 + 4\ Na\ H\ S + 2\ H_2\ O.$$

Das Sulfantimoniat bedarf keines quantitativ größeren Stromaufwandes als das Sulfantimoniit; d. h. in sulfidischen Elektrolyten scheint Antimon nur als dreiwertiges Jon zu existieren. Zur Verarbeitung können sämmtliche Antimonverbindungen kommen, die sich leicht in natriumsulfidhaltigen Flüssigkeiten lösen. Die Gegenwart von Natriumhydrosulfid oder von Natriumpolysulfiden schadet nichts, wenn durch Zusatz von Natron das oben erwähnte Verhältnis von Schwefel zu Natrium hergestelit wird. Mit der Verwendung von Natriumsulfid sollte man nicht zu sparsam sein, da sonst schon während des Klärens sich Antimonverbindungen abscheiden. Am geeignetsten zur Verarbeitung ist Grauspießglanz. Auch sehr arme Erze können noch mit Vortheil verwendet werden. Man stellt mit Natriumsulfidlösung (3 Mol. Natriumsulfid : 1 Mol. Antimontrisulfid) eine 12° Bé.

[1]) Chem.-Z. (1887) 11, 1021.

Digitized by Google

(heiß 9—10°) starke oder verdünntere Lauge her, der man 3 % Kochsalz (auf die gesammte Menge der Flüssigkeit berechnet) zusetzt. Das Kochsalz trägt zur Klärung und Abscheidung von gelöstem Schwefeleisen bei und verringert den Widerstand des Elektrolyten. Als Zersetzungszellen nimmt man eiserne Gefäße, die gleichzeitig als Kathoden dienen. Sind sie viereckig, so kann die Kathodenfläche durch Einhängen von Eisenplatten, sind sie cylindrisch, so durch Einstellen von Eisencylindern vergrößert werden. Isoliert kommt zwischen je zwei Eisenkathoden eine Bleianode. Die Gegenwart der Schwefelverbindungen hindert die Lösung von Blei und die Bildung größerer Mengen von Bleisuperoxyd, da dieses im Entstehungszustande reduciert wird. Zur Zersetzung sind für jede Zelle 2—$2^1/_2$ *V.* nöthig. Ein Theil des Antimons fällt pulverförmig oder schuppig zu Boden, der andere wird durch Stahlbürsten von den Eisenplatten entfernt. Das Metall wird erst mit Wasser, dem wenig Natriumsulfid, Natronlauge oder Ammoniak zugesetzt ist, gewaschen, dann mit reinem Wasser, hierauf in Wasser, das mit etwas Salzsäure versetzt ist und schließlich wieder mit reinem Wasser. Nach dem Trocknen wird mit etwas Antimonglas zusammengeschmolzen. Der rückständige Elektrolyt kann auf Natriumhyposulfit verarbeitet werden.

Die Einrichtung der Laugebottiche und der Elektrolysiergefäße hat W. Borchers an anderer Stelle[1]) eingehend beschrieben.

Auch C. Schreiber und H. Knutsen[2]) ziehen aus gold- und silberhaltigen Antimonerzen das Antimon durch Alkali- oder Erdalkalisulfid aus. Wenn die Lösung reich genug an Antimon ist, wird ohne weiteres elektrolysiert. Sonst behandelt man sie in Thürmen zur Fällung von

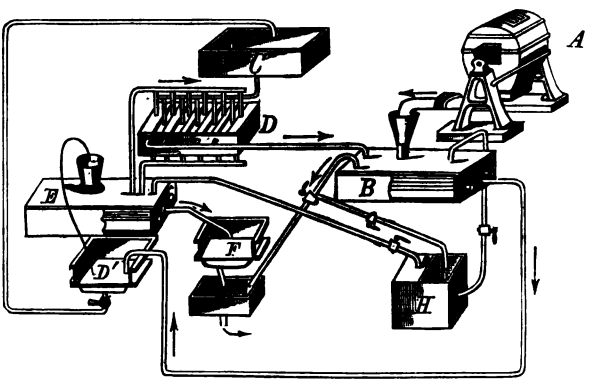
[1]) B. 337. — [2]) E. P. 14.235 vom 10. 9. 1889.

Digitized by Google

Antimonsulfid mit schwefliger Säure oder Kohlendioxyd und reichert mit dem Niederschlage die Bäder an. Dem Elektrolyten wird Natronhydrat zugesetzt.

Sehr ähnlich den beschriebenen sind auch die beiden nachstehend abgehandelten Processe, die wie die ersteren da am ökonomischesten sein werden, wo das zur Herstellung des Sulfids erforderliche Natriumsulfat billig zu haben ist, oder wo bereits Salzsäure- oder Schwefelsäure-Fabriken bestehen.

Fig. 1.



Siemens & Halske[1]) bringen in der Natur vorkommende oder auf künstlichem Wege erhaltene Sulfide, die mit Schwefelalkalien lösliche Doppelsalze bilden, durch Behandlung mit Alkali-Sulfiden, -Sulfhydraten oder -Polysulfureten in Lösung und unterwerfen sie in diesem Zustande der Elektrolyse. Das fein gemahlene schwefelarsen- oder schwefelantimonhaltige Erz kommt aus der Mühle *A* (Figur 1) in das mit Rührwerk versehene Extractionsgefäß *B*. Dieses enthält die Lösung eines Alkalisulfhydrats. Die gewonnene

[1]) D. P. 67.973 vom 29. 6. 1892; E. P. 18.966 vom 22. 10. 1892; F. P. 222.145 vom 24. 10. 1892.

Digitized by Google

Lauge wird in der Nutsche *D'* vom extrahierten Erzrückstand getrennt und kommt, nachdem sie in einem Reservoir *C* gesammelt wurde, in die Kathodenabtheilungen eines elektrolytischen Fällgefäßes *D*, das durch Diaphragmen in mehrere negative Abtheilungen und mehrere positive Abtheilungen getheilt ist. Diese Diaphragmen sollen dem Durchgang des Stromes möglichst wenig Widerstand entgegensetzen, dagegen die Diffusion der beiden in den Elektrodenabtheilungen vorhandenen Elektrolyte nach Möglichkeit verhindern. Dies wird am besten durch Circulation und Anwendung colloidaler Scheidewände, wie z. B. in Gelatine gekochter Asbestpappe, erzielt. Die positiven Abtheilungen dieses Fällgefäßes sind gasdicht geschlossen und enthalten unlösliche Anoden (Kohle, Platin), während die negativen Abtheilungen offen und mit Metallplatten (Kupfer, Antimon) als Kathoden versehen sind. Es wird das extrahierte Antimon vollständig gefällt und zugleich eine Lauge gewonnen, die imstande ist, neues Antimon und Arsen aus den Erzen aufzunehmen. Diese Lauge kehrt durch Rohrleitungen wieder in das Rührwerk *B* zurück, wo sie mit frischem Erz gemengt wird. Der in den Anodenabtheilungen circulierende Elektrolyt richtet sich nach den nach der Extraction des Antimons oder Arsens fallenden Erzrückständen. Enthalten letztere Gold, Silber, Kupfer, Quecksilber, Wismuth, Zink, Kobalt, Nickel, so kann man als Anodenflüssigkeit ein Alkalichlorid (*Na Cl*, *K Cl*, *N* H_4 *Cl*) verwenden, das bei der Elektrolyse, sei es gasförmiges, sei es in der Lauge gelöstes Chlor entwickelt, das in einem zweiten Rührwerk *E* mit dem auf der Nutsche *D'* zurückbleibenden Erzrückstande zusammengebracht wird, wobei die oben erwähnten Metalle in Lösung gebracht und auf der Nutsche *F* von der Gangart getrennt werden. Die *Cu*, *Au*, *Ag*, *Bi*, *Zn*, *Co*, *Ni*, *Hg* enthaltende Lösung wird mit dem aus den Extractionsgefäßen ent-

Digitized by Google

weichenden Schwefelwasserstoff zur Gewinnung des betreffenden, in größerer Menge vorhandenen Metalles behandelt. Die zur Einleitung des Processes sowie zum Ersatz der in der Praxis sich ergebenden Verluste nothwendigen Mengen von Schwefelalkalien und event. Chlor werden in einem elektrolytischen Apparat *H* durch Zerlegung von Alkalichloriden und Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Kathodenabtheilung gewonnen. Auf diese Weise kann man auch z. B. die im Kupferhüttenbetriebe fallenden Steine und Speisen leicht in der Weise verarbeiten, dass man sie aufschließt, das Arsen und Antimon in Form von Sulfureten ausfällt und alsdann der Elektrolyse unterwirft. Weisen die Steine oder Speisen oder sonstige arsen- und antimonhaltige hüttenmännische Producte einen hohen Procentsatz an Schwefel auf, so kann man dieselben event. auch direct durch Behandlung mit Schwefelalkalien in Lösung bringen. Das oben beschriebene Verfahren kann auch zur Gewinnung sämmtlicher anderer Metalle dienen, deren Sulfide mit Alkali-Sulfiden, -Sulfhydraten und -Polysulfureten lösliche Schwefelverbindungen geben, und die in der Natur in hinreichender Menge als Schwefelverbindungen vorkommen oder ohne erhebliche Kosten auf künstlichem Wege als solche zu erhalten sind. Die hauptsächlichsten dieser Metalle sind Gold, Platin, Tellur, Molybdän, Zinn u. s. w. Die Extraction und Fällung der genannten Metalle kann bei gewöhnlicher Temperatur oder in der Wärme vor sich gehen.

Patentanspruch: Elektrolytische Gewinnung von Antimon und Arsen aus ihren Schwefelverbindungen in der Weise, dass letztere in Sulfhydraten unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff gelöst und nur in den Kathodenabtheilungen der Elektrolyse unterworfen werden, wobei das Sulfhydrat regeneriert und zu neuen Extractionen verwendbar wird, während an der Anode ein Nebenprocess eingeleitet wird, der unter Verwendung des bei der Extraction entweichenden Schwefelwasserstoffs die Gewinnung fremder Metalle im Erze *(Au, Ag, Cu, Hg, Bi, Ni, Co, Zn)* ermöglicht.

Digitized by Google

Dieses Verfahren, bei dem W. Borchers[1]) die Einführung der besonderen Anodenarbeit für nicht besonders glücklich hält, und dem das Diaphragma kaum zum Vortheil gereicht, hat A. von Siemens[2]) weiter ausgearbeitet. Nach ihm werden die Sulfide des Antimons, Arsens und Quecksilbers mit Calcium-, Barium-, Strontium- oder Magnesiumsulfhydrat oder -sulfid behandelt. Bei der Elektrolyse der erhaltenen Doppelsulfide ohne Diaphragma vereinigt sich der elektrolytische Wasserstoff mit dem Schwefel der Metallsulfide; Antimon, Arsen und Quecksilber fallen aus, während Calcium- etc. sulfhydrat entsteht. Dieses bildet mit dem elektrolytischen Sauerstoff Sulfid, das durch Kohlensäure nach der Gleichung $3\,Ca\,S_2 + 3\,CO_2.3\,H_2\,O = 3\,Ca\,CO_3 + 3\,H_2S + 3\,S$ zerfällt. Dieses Gemisch wird unter Abschluss der Luft auf Rothglut erhitzt. Beim Arbeiten mit Quecksilbersulfid setzt man überschüssiges Erdalkalihydrat zu.

Das amerikanische Patent auf dieses Verfahren ist von V. Engelhardt und A. Nettel[3]) genommen worden.

Die Ökonomie der zuletzt beschriebenen Verfahren wird[4]) zum großen Theil von dem Wert der dabei erhaltenen Nebenproducte abhängen.

Von Siemens & Halske elektrolytisch hergestelltes Antimon, das für die meisten Zwecke ohne weitere Raffinations-Processe direct brauchbar sein wird, kommt jetzt[5]) in den Handel. Die 2 *mm* dicken Platten zeigen auf der Elektrolytseite mäßige Streifen- und Knollenbildung und sind auf der Rückseite glatt.

Antimon und Arsen schlägt C. v. Grabowski[6]) elektrolytisch aus der Schwefelsäure der Sulfatlaugereien etc. nieder. Die Metalle werden aus 52° *Bé.* schwerer Lauge,

[1]) B. 343. — [2]) E. P. 7123 vom 1. 4. 1896. — [3]) A. P. 568.843 vom 20. 4. 1896. — [4]) D. 62. — [5]) Z. Elektroch. (1896) 2, 524. — [6]) E. P. 15.218 vom 9. 8. 1893.

Digitized by Google

die Sulfide aus stärker concentrierter erhalten. Die Elektrolyse wird in hölzernen Gefäßen, die mit Blei ausgeschlagen und mit einem Asphaltüberzug versehen sind, vorgenommen. Auf dem Gefäße liegt ein Holzrahmen, auf dem die beiden metallenen Stromzuleiter und Holzstangen aufliegen. An letzteren sind abwechselnd Anoden und Kathoden aus Blei oder Kupfer durch Kupferdrähte befestigt, die zugleich die Verbindung mit der Stromzuleitung herstellen. $D_{A,\,qm} = 60 - 80\ A.$

b) Raffination des Rohantimons.

Zu den Raffinations-Processen sind die folgenden Verfahren zu zählen:

Th. C. Sanderson[1]) nimmt als Elektrolyt eine Lösung des Antimonchlorürs in einer concentrierten Lösung von gewöhnlichem Kochsalz oder in einer ebensolchen Lösung von Kalium- oder Ammoniumchlorid. Ganz besonders geeignet wurde eine Lösung von »Antimonbutter« in concentrierter Salzlauge in solchem Verhältnis befunden, dass ein Theil Antimonbutter, die 35% Antimonchlorür ($Sb\ Cl_3$) enthält, zu 5 Th. gesättigter Salzlösung hinzugefügt wird. In diese Lösung, die durch einen geringen Zusatz von Chlorwasserstoffsäure leicht angesäuert ist, werden goldführende Antimonplatten als Anoden eingesetzt, während als Kathode Kohle oder Antimon dient. BefriedigendeResultate wurden mit einem Strom erzielt, der eine Intensität von 0,5 *V.* hatte. Um den goldhaltigen Schlamm zu sammeln, der sich durch Auflösung der goldhaltigen Antimonplatten im Elektrolyten bildet, hängt man eine jede dieser Platten in eine poröse Hülle oder bringt sie in einen Behälter aus geeignetem Material, wie z. B. Calico, Flanell, Asbeststoff oder Asbestfasern. Für die Praxis wird es indessen vortheilhaft sein, sich nachfolgend beschrie-

[1]) D. P. 54.219 vom 26. 2. 1890; E. P. 6882 vom 24. 4. 1889.

Digitized by Google

bener Anordnung zu bedienen: Man wendet einen rechteckigen Holzrahmen an, der auf zwei Seiten mit porösem Material der vorstehend bezeichneten Art überzogen und dessen oberer Theil weggeschnitten ist, damit dadurch eine Öffnung entsteht, durch die die als negative Elektrode dienende Platte eingeführt werden kann, so dass sie auf dem Boden des Holzrahmens aufruht, wenn der letztere sich in dem Bottich oder in einem andern Gefäß befindet, in dem der Process ausgeführt werden soll. Die auf diese Weise gebildete Zelle wird nun in das Gefäß so eingehängt, dass sie nicht bis zum Boden des letzteren reicht. Die aus goldhaltigem Material gebildeten Antimonplatten sind in dem Gefäß freischwebend aufgehängt zwischen den Zellen, die, wie vorstehend geschildert, die negativen Platten enthalten. Man leitet die Lösung, nachdem sie zur Zurückhaltung des goldführenden Schlammes durch ein Filter hindurchgelaufen ist, am Boden des Gefäßes ab und lässt sie durch die oberen offenen Theile der Holzgestelle, welche die negativen Elektroden enthalten, wieder in das Gefäß eintreten. Auf diese Weise wird ein etwaiges Hindurchpassieren der stark schlammigen Lösung, wie sie sich an der Oberfläche der positiven Elektroden bildet, durch die porösen Hüllen oder Behälter gehindert und damit zugleich auch das Verstopfen ihrer Poren, das eintreten würde, wenn die positiven Elektroden in poröses Material eingeschlossen wären. Anstatt das Bad durch Hinzufügen von Antimonbutter zu einer concentrierten Salzlösung zu bilden, kann es einfach durch Anwendung von Salzlauge, die mit Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht worden ist, ersetzt werden. Das Bad kann fortgesetzt gebraucht werden, bis es mit Eisen oder anderem Metall zu stark angereichert ist.

Patentanspruch: Zum Zwecke der Abscheidung des Goldes aus goldhaltigem Antimon mittelst Elektrolyse ein Verfahren, darin bestehend, einen geeigneten Elektrolyten in Gestalt einer gegen den Einfluss von

Digitized by Google

viel Wasser beständigen Antimonchloridlösung zu bilden durch Auflösen von Antimonchlorid (!), der sogenannten »Antimonbutter«, in einer mit Chlorwasserstoffsäure angesäuerten concentrierten Lauge von gewöhnlichem Kochsalz oder Chlorkalium oder Chlorammonium.

Einen ganz ähnlichen Elektrolyten verwendet J. B. Torres,[1]) der das für die Anoden gebrauchte Rohantimon durch Reducieren der Erze mit Kohlenwasserstoffen in erhitzten Retorten darstellt.

Der nach dem Sanderson'schen Verfahren von einer englischen Gesellschaft in Lixa bei Oporto eingerichtete Betrieb wurde wegen zu großer Kostspieligkeit nach J. H. Vogel[2]) bald wieder aufgegeben.

Nach J. Apitz[3]) wird das zinn-, antimon- und edelmetallhaltige Erz zunächst in bekannter Weise geschmolzen und das entstandene Rohmetall dann als Anode in einen Elektrolyten eingetaucht, der aus einer Lösung von Natriumsulfid vom spec. Gew. 1,085 besteht und auf ungefähr 90° erhitzt wird; als Kathode wird ein geeignetes beliebiges Metall benutzt. Durch $D_{qdm} = 1$ *A.* wird das Zinn der Anode aufgelöst und am negativen Pol in Form von reinem metallischen Zinn abgelagert. Der Rückstand, der kein Zinn mehr oder doch nur in geringen Mengen enthält, wird für die Ausscheidung der anderen Metalle in bekannter Weise behandelt. So wird z. B. das Antimon in der Weise ausgeschieden, oder als Sulfat mit einer zweckmäßigen Säure niedergeschlagen. Im weiteren Verlauf des Processes können dann aus den so vorbereiteten Erzen Gold und Silber leicht mit geeigneten Mitteln gewonnen werden.

Patentanspruch: Verfahren zur Verarbeitung zinn-, antimon- und edelmetallhaltiger Erze, dadurch gekennzeichnet, dass das Erz auf Rohmetall verschmolzen, dieses elektrolytisch mit Schwefelnatrium als

[1]) E. P. 15.713 vom 1. 9. 1892. — [2]) Z. ang. Ch. 1891, 327. — [3]) D. P. 94.506 vom 5. 7. 1896.

Digitized by Google

Elektrolyt entzinnt und der Rückstaud durch Schmelzen mit Schwefelnatrium und Auslaugen weiter verarbeitet wird.

Identisch damit ist das Verfahren von C. F. Claus.[1])

Einen Apparat zur Darstellung und Raffination des Antimons, der an anderer Stelle[2]) näher beschrieben ist, gibt D. Tommasi[3]) an.

c) Antimonüberzüge.

Weniger zur Darstellung und Raffination des Antimons, als zum Überziehen anderer Metalle damit sind folgende Vorschläge gemacht worden.

Zunächst sei bemerkt, dass nach Watt[4]) die metallische Abscheidung von Antimon keineswegs, wie er früher glaubte, starke Lösungen erfordert. Er zersetzte mit einer oder mehreren Daniell-Zellen, Kathodenstreifen aus Messing und Anoden aus Antimon. Auch durch Eintauchen von Blech lassen sich Überzüge bilden, namentlich auf Kupfer und bei Erwärmung des Bades bis fast zum Kochen.

Ein Antimonbad, das Bisulfate und Biphosphate enthält, geben E. Placet und J. Bonnet[5]) an.

A. Classen[6]) verwendet die heiße Lösung des Kaliumoxalatdoppelsalzes, die mit überschüssigem Ammoniumoxalat und etwas Natriumcarbonat versetzt ist.

Q. Marino[7]) gebraucht zur Lösung der Antimon- und Arsensalze Glycerin an Stelle von Wasser.

W. Th. Allen und D. G. Fitzgerald[8]) begünstigen

---

[1]) E. P. 13.641 vom 20. 6. 1896. — [2]) Bei Zinn auf Seite 32. — [3]) E. P. 16.892 vom 1. 4. 1892 und 16.893 vom 21. 5. 1892. — [4]) El. Eng; London 6, 11, 33, 114; Bull. intern. de l' él. 1890, 110. — [5]) F. P. 214.940; E. P. 22.854 vom 17. 7. 1891; Näheres beim Aluminium. — [6]) D. P. 17.864 vom 25. 10. 1881; E. P. 4947 vom 11. 11. 1881; vgl. a. beim Wismuth. — [7]) D. P. 104.111 vom 22. 9. 1898; Näheres beim Zinn. — [8]) E. P. 2208 vom 24. 7. 1872.

Digitized by Google

das Haften und die Härte des Antimonniederschlages durch Zusatz von arseniger Säure zum Bade. Die Anodenplatten werden gerauht. Der Trog enthält Nischen, in denen unter der Flüssigkeit Gasöfen stehen, um sie gleichmäßig zu erhitzen und für Circulation zu sorgen.

Außer aus Lösungen will J. St. Williams[1]) dadurch Antimon[2]) auf eisernen Gegenständen niederschlagen, dass er die Oxyde oder Salze als Elektroden gebraucht und durch den elektrischen Strom verflüchtigt und gleichzeitig zersetzt.

[1]) E. P. 560 vom 4. 2. 1882. — [2]) Vgl. a. beim Aluminium, Zinn und Wismuth.

Digitized by Google

2. Zinn.

a) Gewinnung des Zinns aus Erzen, Schlacken und Legierungen.

Ein Verfahren zur direkten Erzverarbeitung durch elektrolytische Processe ist bisher nicht bekannt geworden.

Ähnlich wie beim Antimon bringt man das in Erzen, Schlacken etc. vorhandene Zinn erst in Lösung, um einen Elektrolyten für die Metallgewinnung zu erhalten.

Zinn-Schlacken granuliert C. C. E. Bohne[1]) und behandelt sie zur Gewinnung einer für die Elektrolyse geeigneten Lösung mit heißer Schwefelsäure.

Nach M. G. Bachimont[2]) wird das zinn-, antimon- oder arsenhaltige gepulverte Erz in Mischung mit trockenem Eisenchlorür in geschlossenen Behältern erhitzt, wobei sich die in den Erzen enthaltenen Oxyde oder Sulfide mit dem Eisenchlorür in Erzmetallchloride und Eisenoxyd oder Eisensulfid umsetzen. Die flüchtigen Chloride werden unter Abschluss der Luft abdestilliert und in einer Eisenchlorürlösung condensiert. Die erhaltene Lösung wird mit metallischem Eisen behandelt, wodurch sich die Erzmetalle niederschlagen und eine äquivalente Menge Eisen in Lösung geht. Ist in der Flüssigkeit Zinn vorhanden, das sich nicht auf

[1]) E. P. 14.325 vom 12. 6. 1897; Berg-hütttenm. Z. (1898) 57, 203. — [2]) D. P. 80.225 vom 19. 5. 1894; vgl. S. 3.

Digitized by Google

dem Eisen niederschlagen würde, so wird sie der Elektrolyse unterworfen unter Anwendung eiserner Anoden. Das Zinn scheidet sich hierbei an der Kathode aus, während eine äquivalente Menge Chlor sich zur Anode begibt und das Eisen derselben zu Eisenchlorür auflöst. Stellt man die Anode aus Weißblechabfällen her, so wird zugleich das in diesen enthaltene Zinn wiedergewonnen. Die nach Ausfällung der Erzmetalle erhaltene Mutterlauge wird zur Trockne eingedampft und der aus Eisenchlorür bestehende Rückstand zur Aufschließung weiterer Mengen Erze verwendet.

Patentanspruch: Verfahren zum Aufschließen von antimon-, arsen- oder zinnhaltigen Erzen auf trockenem Wege durch Erhitzen derselben mit Chlormetall, insbesondere Eisenchlorür, unter Luftabschluss, Condensation der gebildeten luftfreien Dämpfe von Antimon-, Arsen- oder Zinnchlorid in einer Lösung des zur Aufschließung verwendeten Metallchlorids und chemische oder elektrolytische Ausfällung der genannten Erzmetalle mittelst des Aufschließungsmetalles, z. B. Weißblechabfällen.

Bei Gegenwart von Kupfer behandelt H. A. Seegall[1]) die Rohmaterialien mit saurer Eisenchloridlösung, wodurch Kupferchlorid fällt, während Zinn in Lösung geht und durch Elektrolyse abgeschieden wird.

C. Hoepfner[2]) verwendet eine Lösung, die entweder neutral ist oder eine schwache Säure, wie Citronen- oder Phosphorsäure, enthält. Die Kathode rotiert entweder als verticale Metallscheibe auf horizontaler Achse über der Flüssigkeit oder vibriert. Der Elektrolyt und die Anode kann durch eine Pumpe o. ä. abwechselnd im Niveau erhöht und erniedrigt werden. Die Anode ist entweder eine unlösliche, wie Kohle, Platin, Eisensilicid, oder elektronegativer als das Metall, das gefällt werden soll. Sie taucht in eine Chlorid-

[1]) D. P. 53.196 vom 13. 2. 1889; E. P. 4871 vom 20. 3. 1889; Näheres siehe Bd. 2 beim Kupfer; vgl. a. Bd. 3 beim Zink. — [2]) E. P. 13.336 vom 8. 7. 1893.

Digitized by Google

lösung eines oder mehrerer Metalle, die elektropositiver als das niederzuschlagende sind. Anoden und Kathoden sind in Serie angeordnet, so dass jede Anodenzelle zwischen zwei Kathodenzellen ist. Die Diaphragmen bestehen aus nitrierter Baumwolle oder Leinwand, die an der Kathodenseite durch Asbest verstärkt sein kann, oder einem Gitter oder Sieb aus Holz, Stein, Glas o. ä. Als Elektrolyt im Kathodenraum dient Zinnchlorür. Das Verfahren ist auch auf Nickel, Kobalt, Zink, Blei und Kupfer anwendbar.

C. A. Burghardt[1]) schmilzt die Erze mit kohlenstoffhaltigen Materialien und Alkali und elektrolysiert die Stannatlösungen. Die Platten werden[2]) durch Rollen homogen gemacht. Auch J. Sheares[3]) schmilzt Zinnschlacken und -Abfälle mit Alkali oder Alkalikarbonat und elektrolysiert die Lösung in eisernen Gefäßen. Ähnlich verfahren E. Parry und Th. H. Cobley.[4]) Oder sie kochen Erze, Zinnasche oder -Schlacken mit überschüssiger Natronlauge oder lösen Zinnoxyd in Salzsäure und fügen Ammoniumchlorid zu. Als Anode dient Zinn oder Weißblechabfall, der hydraulischem Druck ausgesetzt worden ist. Gebraucht man gewöhnliche Eisenplatten als Kathoden und will man Zinnfolie herstellen, so wird das Eisen erst verzinkt.

Ähnlich, wie es mehrfach zur Antimongewinnung vorgeschlagen worden ist,[5]) verwenden C. F. Claus und H. S. Sutton[6]) als Elektrolyt Alkalisulfid, z. B. 1 Th. Natriumsulfostannat in 2 Th. Wasser, bei 90°. $D_{A,\,qm} = 100\,A$. Zinn wird, eventuell im Gemenge mit Arsen und Antimon, auf der Kathode niedergeschlagen, während die anderen

---

[1]) E. P. 659 vom 14. 1. 1889; D. P. 49.682; Näheres siehe in Bd. 3 beim Zink. — [2]) E. P. 16.447 vom 18. 10. 1889. — [3]) E. P. 9821 vom 14. 6. 1889. — [4]) E. P. 1120 vom 16. 3. 1880. — [5]) Siehe S. 4 bis 9. — [6]) E. P. 297 vom 4. 1. 1895.

Digitized by Google

verunreinigenden Metalle als Sulfide fallen. Das wie oben erhaltene unreine Zinn wird nochmals als Anode in einem Bade aus verdünnter Salzsäure und Natriumhyposulfit gebraucht. Arsen und Antimon werden hierin als Sulfide gefällt, und der Kathodeniederschlag ist reines Zinn. Enthalten die Zinn- und Antimonerze Edelmetalle, so werden sie nach C. F. Claus[1]) erst auf ein Rohmetall verschmolzen. Dieses wird als Anode in Natriumsulfidlösung von 1,065 spec. Gew. bei 90° mit $D_{qm} = 100$ *A.* elektrolysiert. Abweichend von den obigen Angaben soll nur Zinn an die Kathode gehen, während Gold, Silber, Blei, Kupfer, Zink, Eisen, Antimon u. s. w. ungelöst bleiben. Der Anodenschlamm wird mit Natriumsulfat und Kohle unter Zusatz von etwas Schwefel geschmolzen. Aus der Lauge wird das Antimon elektrolytisch gefällt. Der Process ist identisch mit dem von J. Apitz[2]). Ein ganz ähnliches Verfahren wendet eine von Sh. Cowper-Coles[3]) in Cornwall eingerichtete Versuchsanlage zur Verarbeitung refractorischer Erze an. Auch G. Vortmann und A. Spitzer[4]) elektrolysieren Natriumsulfostannatlösung.

Ebenso können die wenig abweichenden Siemens'schen Verfahren[5]) für die Verarbeitung sulfidischer Zinnerze benutzt werden.

E. André[6]) verwendet conische rotierende Anoden oder Kathoden. Das Bad enthält Natronlauge oder Natrium(hydro?)chlorat.

Nachdem schon länger in Deutschland Zinn aus Weiß-

---

[1]) E. P. 13.641 vom 20. 6. 1896. — [2]) D. P. 94.506 vom 5. 7. 1896; vgl. S. 12. — [3]) Ind. Iron (1898) 25, 49; Ind. électroch. (1899) 3, 21. — [4]) D. P. 73.826 vom 14. 9. 1893; Näheres weiter unten bei »Weißblechabfällen« (S. 31). — [5]) D. P. 67.973 vom 29. 6. 1892; E. P. 18.966 vom 22. 10. 1892 und 7123 vom 1. 4. 1896; A. P. 568.843 vom 20. 4. 1896; vgl. S. 6 u. 9. — [6]) E. P. 4053 vom 1. 11. 1877.

Digitized by Google

blechabfällen auf elektrolytischem Wege im großen [1]) gewonnen wird, versucht man [2]) jetzt auch in Tostedt die Zinn-Eisenlegierungen, die im Betriebe fallen, durch Elektrolyse nutzbar zu machen.

Das Verfahren von Fr. Hornig [3]), bei der Elektrolyse im Schmelzflusse den Gefäßrand durch erstarrtes Salz abzudichten und zu schützen, und ein geeignetes Schmelzgefäß sind an anderer Stelle [4]) beschrieben.

A. Wall [5]) lässt durch das Zinn beim Schmelzen und Abkühlen einen elektrischen Strom gehen.

b) Verarbeitung von Weißblechabfällen. [6])

Die Verwertung der Weißblechabfälle läuft im wesentlichen auf die Entfernung des Zinns hinaus. Diese muss eine sehr vollständige sein, wenn das zurückbleibende Eisen für Gießereizwecke verwendbar sein soll. Nun lässt sich die äußere reine Zinnschicht vom Weißblech leicht entfernen. Darunter findet sich aber eine schwieriger zu behandelnde krystallinische, die aus einer Legierung von Zinn und Eisen besteht. Sie macht das Eisen unbenutzbar für Gießereien, weil schon 0,2 % Zinn Brüchigkeit verursachen. Diese Legierung wird am besten durch Elektrolyse entfernt. Verwendet man [7]) als Elektrolyt verdünnte Schwefelsäure, so wird der Niederschlag erst schwammig, dann, wenn ein Theil der Säure neutralisiert worden ist, krystallinisch. Nach 6 Stunden zieht man die Abfälle heraus und löst das Eisen in verdünnter Schwefelsäure vollends auf, während man das

---

[1]) Siehe später. — [2]) Echo des Mines; Glückauf (1898) 34,941. — [3]) D. P. 85.813 vom 12. 5. 1895; A. P. 544.153 vom 6. 8. 1895. — [4]) Bd. 3 beim Zink. — [5]) E. P. 10.441 vom 18. 12. 1844. — [6]) Vgl. E. Andréoli, L'Él. (1899) 17, 181; 18, 55. — [7]) Eclair. él. (1898) 14, 492.

Digitized by Google

zurückbleibende Zinn mit dem elektrolytisch gewonnenen vereinigt. Nebenproduct bei diesem Process ist also Eisenvitriol.

J. Smith[1]) nimmt auch verdünnte Schwefelsäure (Säure von 60° *Bé.* und 9 *Vol.* Wasser) als Elektrolyt und verzinnte Kupferplatten als Kathoden.[2]) Sie waren 120 × 95 × 0,15 *cm* groß. Die Abfälle wurden als Anoden in Holzkörben in die Flüssigkeit gesenkt. Es waren 8 mit Kautschuk ausgekleidete Bottiche (150 × 70 × 100 *cm*) vorhanden, von denen je 4 durch Theilung eines entsprechenden Holztroges hergestellt wurden. Der Abstand der senkrechten Kathoden von den beiderseitigen Anoden, die durch Verbindung mit einem Excenter ständig auf- und abbewegt wurden, betrug 10 *cm*. Das Zinn schied sich mit 240 *A.* und 15 *V.* schwammig aus, so lange der Elektrolyt noch stark sauer war, wurde aber dann pulverig und krystallinisch. Die Ausbeute betrug die Hälfte der theoretischen, weil ein Theil des Stromes auch Eisen löste. Alle 7 Wochen wurde deshalb der Elektrolyt erneuert. Aus 3 Tonnen Abfällen (à 2 M.) wurden durchschnittlich 150 *kg* Zinn im Werte von etwa 156 M. für 100 *kg* gewonnen. Dazu kam noch der Gewinn aus dem Eisensulfat.

Das Verfahren von A. Gutensohn[3]) zerfällt in zwei Theile: Gewinnung von Zinn und Verwertung des Eisens. Zur Gewinnung des Zinns wird das Weißblech zunächst durch öftere Behandlung mit Salzsäure entzinnt. Aus dieser Lösung wird nun mit Hilfe des elektrischen Stromes das Zinn ausgeschieden. Weißblech als positiver Pol befindet

---

[1]) J. Soc. Chem. Ind. (1885) 4, 312. — [2]) Nach F. Fischer [Wagn. Jahr. (1885) 31, 173] führte schon mehrere Jahre vorher eine Berliner Fabrik das Verfahren in großem Maßstabe aus. — [3]) D. P. 12.883 vom 13. 6. 1880.

Digitized by Google

sich in einem Behälter aus säurefestem und isolierendem Material (z. B. Schiefer). Die Kathode bildet eine Kupferplatte. Die von freier Säure befreite Zinnchlorürlösung wird im Bunsenelement um den Kohlencylinder gegeben. Eine andere Neuerung in diesem Verfahren besteht darin, dass der Behälter mit den Weißblechabfällen selbst in eine elektrische Batterie unter Beihilfe von Zinn verwandelt wird. Eine noch bessere Elektricitätsquelle wird indessen bei der gleich zu beschreibenden Verarbeitung des entzinnten Eisens erhalten. Die endliche Ausscheidung des Zinns geschieht in der Thonzelle der Bunsen'schen Elemente. Außer der säurefreien Chlorzinnlösung kann eine andere Zinnlösung, zumal chromsaures, salpetersaures oder schwefelsaures Zinn, dazu Verwendung finden, je nach der gewünschten Stromstärke. Zur Verwertung des Eisens der Blechabfälle wird die Säure abgezogen, so lange das Eisen noch mit einer dünnen Schicht einer Eisenzinnlegierung bedeckt ist. Diese macht indessen das Eisen zur Verwendung in Walz- und Hammerwerken oder zur Fällung von Kupfer untauglich. Deshalb wird nach dem Abziehen der Zinnchlorürlösung das Blech mit frischer Salz- oder Schwefelsäure übergossen, um die Legierung zu beseitigen. Diese Säure wird auch systematisch in verschiedenen Behältern bis zur annähernden Sättigung benutzt. Diese Lösung bildet die geeignetste Elektricitätsquelle, indem ein Zinkeisenelement mittelst einer Thonzelle und Zinkcylinder gebildet wird. Die entwickelte elektrische Kraft dient zur Beschleunigung der Lösung im nächsten, frisches oder bereits mit Salzsäure behandeltes Weißblech enthaltenden Behälter. In der Eisenbatterie scheidet sich Eisenoxydul, bei starkem Strom auch schwammförmiges metallisches Eisen aus. Beide Stoffe werden leicht oxydiert und bilden beim Glühen rothes Eisenoxyd. Die zurückbleibende Lösung kann zur Krystallisation verdampft werden,

Digitized by Google

so dass man Eisenvitriol, bezw. Eisenchlorid gewinnt, oder sie kann auch auf rothes Eisenoxyd verarbeitet werden.

Patentansprüche: 1. Die Verarbeitung von Weißblechabfällen mit Hilfe einer galvanischen Batterie, deren positiver Pol aus Weißblech besteht und deren erregende Flüssigkeit die neutrale Lösung von Chlorzinn oder eines anderen Zinnsalzes ist. 2. Die Verarbeitung von Weißblechabfällen mit Hilfe des elektrischen Stromes, zu dessen Erzeugung der Behälter mit Weißblechabfällen und Säure selbst als ein Theil der Batterie benutzt wird. 3. Die Anwendung einer, den Rest des Zinns neben Eisen enthaltenden Lösung als Elektricitätserreger für obengenannten Zweck.

Auch B. Siegler[1]) verwendet ein salzsaures Bad. C. L. C. Berton[2]) behandelt Weißblechabfälle in einem allmählich immer stärker erhitzten Bade, das Salzsäure und ein Oxydationsmittel wie Chlorat oder Nitrat enthält, entfernt das Eisen und fällt Zinn elektrolytisch oder als Oxyd durch ein Alkali- oder Erdalkalicarbonat. E. L. Cleaver[3]) löst das Zinn von den Weißblechabfällen mit einer Säure (Salzsäure) oder einem Alkali (Kali- oder Natronlauge) durch Kochen oder durch den Strom und schlägt es dann elektrolytisch nieder. Ebenso können Legierungen mit Blei und anderen Metallen erhalten werden.

T. Fenwick[4]) löst im Gegensatz zu Gutensohn[5]), aber in Übereinstimmung mit Kotzur[6]), die Hauptmasse des Zinns auf elektrolytischem Wege. Der Rest wird mit Salzsäure entfernt. Er arbeitet in Thongefäßen mit Zinnchloridlösung und verwendet als Kathoden mit Graphit überstrichene Zinnbleche, die über Trögen hängen, in denen sich das Zinn ansammelt. Die Schnitzel befinden sich in Körben aus Flechtwerk. Das gefällte Zinn wird durch Pressen unter hohem Druck marktfähig gemacht.

[1]) E. P. 2851 vom 17. 7. 1878. — [2]) E. P. 15.174 vom 25. 9. 1890. — [3]) E. P. 5033 vom 23. 10. 1883. — [4]) E. P. 8988 vom 9 7. 1886. — [5]) Vgl. S. 20. — [6]) Siehe S. 25.

Digitized by Google

J. J. Naef[1]) hängt die Weißblechschnitzel in Netzen als Anoden in die Lösung eines Zinnsalzes (z. B. Zinnchlorid), während die Kathode aus gewelltem Bleibleche gebildet wird, mit dem der Behälter ausgeschlagen ist. Das Verfahren ist eine Abänderung des André'schen, bei dem der Elektrolyt Sodalösung und die Kathode eine Zinnplatte ist, und ähnelt sehr dem Verfahren von Changy, bei dem das Bad aus Zinnchlorürlösung besteht, die mit Salzsäure angesäuert oder mit Natrium- oder Ammoniumchlorid versetzt ist. Ve. Raynaud & Co.[2]) nehmen 5—6° *Bé.* starke Zinnchlorürlösung, die mit Salzsäure schwach angesäuert ist. Der Strom wird den Weißblechabfällen durch einen Eisenstab zugeführt. Auf ein Bad genügen 0,75—1,5 *V.*

M. Ramos-Garcia[3]) entfernt das Fett durch Erhitzen, löst das Zinn durch heißes Eisenperchlorid und fällt es nach dem Filtrieren durch den Strom auf Bleikathoden. Die Eisenanoden hängen in Beuteln, die Kurzschluss verhüten und das schwarze Eisenoxyd auffangen. Die Patentschrift beschreibt namentlich die mechanischen Vorkehrungen. Die Eisenperchloridlösung wird erhalten[4]) durch Lösen von Schnitzeln in Salzsäure, und Einleiten von Chlor oder Zufügen von Salzsäure, oder durch Elektrolyse oder durch Erhitzen der nach der Zinnfällung zurückbleibenden Lösung. Der Elektrolyt wird mit fester Carbolsäure und Schwefelsäure versetzt.[5])

Die Möglichkeit der vollständigen Entzinnung unter Benutzung saurer Elektrolyse bezweifelt W. Borchers[6]) entgegen sonstigen Angaben[7]). Andererseits findet, wenn

---

[1]) E. P. 11.297 vom 16. 6. 1892; A. P. 477.220 vom 21. 6. 1892. — [2]) Lum. él. (1892) 46, 35; F. P. 217.603 vom 26. 11. 1891; — [3]) A. P. 480.920; F. P. 229.943 vom 8 5. 1893. — [4]) E. P. 18.726 vom 19. 11. 1890. — [5]) Vgl. Bertrand, F. P. 214.030 vom 10. 6. 1891. — [6]) B. 304. — [7]) Vgl. z. B. vorher und Eclair. él. (1898) 14, 492, wo eine mit

Digitized by Google

von Anfang an viel freies Alkali zugegen ist, durch rein chemische Lösung ein zu schnelles Anreichern des Bades an Stannit statt, das häufiges Absetzen nöthig macht. Um dies zu vermeiden, beginnt er mit einer 12—15%igen Kochsalzlösung, der nur einige Procente Ätznatron zugesetzt sind, und fügt mit fortschreitender Anreicherung an Zinnoxyden Alkali zu. Zu Anfang des Betriebes ist die erforderliche elektromotorische Kraft sehr gering, da sich Zinn bei 40—50° fast von selbst löst; sie steigt aber, je zinnleerer die Oberfläche der Blechschnitzel wird, allmählich bis auf etwa 3 *V.* Durchschnittlich kam auch bei seinen Versuchen, die in kleinerem Maßstabe angestellt wurden, die *EMK* auf 1,5—2 *V.* bei $D_{qm,\,K}$ = höchstens 150 *A.* und bei Verringerung der Stromdichte auf die Hälfte durch Parallelschaltung zweier gleichzeitig beschickter Bäder, sobald die Hauptzinnmenge gelöst war. Das in den Anodenkörben zurückbleibende Eisen ist so rein, dass es für alle Zwecke, für die gute Schmiedeabfälle gesucht sind, brauchbar ist. Der gewaschene und gepresste oder trocken geschleuderte Schlamm wird auf Zinnsalze verarbeitet oder zusammengeschmolzen. Der Elektrolyt gibt beim Eindampfen ein dem Präpariersalze des Handels entsprechendes Salzgemisch.

Auch R. S. Laird[1]) verwendet Alkalilauge als Elektrolyt. Die Abfälle werden zum positiven Element in einer Batterie gemacht. Ganz ebenso verfährt A. P. Price[2]) und Ch. Beslay[3]), der event. in der Kalilauge noch Zinn oder Zinnoxyd kocht, um einen reineren Niederschlag zu erzielen.

Natriumhydroxyd versetzte Kochsalzlösung in Übereinstimmung mit H. Becker (Ind. électroch. (1898) 2, 2) als unbrauchbar zur vollständigen Entzinnung erklärt wird. Außerdem nehmen alkalische Elektrolyte schnell Kohlensäure auf.

[1]) E. P. 3952 vom 15. 8. 1883. — [2]) E. P. 5847 vom 22. 12. 1883; E. P. 2119 vom 25. 1. 1884. — [3]) E. P. 103 vom 12. 1. 1859.

Digitized by Google

W. Beatson[1]) arbeitet in heißer Soda- oder Pottaschelösung. Als Anode dient ein sich langsam drehender Cylinder aus Drahtnetz, der die Weißblechabfälle enthält, oder niedrige Gazeschachteln, die geschüttelt werden. Die Kathode besteht aus einer Platte, aus Rollen oder aus dem eisernen Gefäß. Zur Ausführung dieses Verfahrens bringt der Erfinder[2]) die Abfälle in flache Gefäße, die Seitenwandungen aus Drahtnetz haben und als Anoden in Ätzalkali-Lösung tauchen. Das Zinn wird auf dünnen Eisenplatten niedergeschlagen. Zur Reinigung verwendet man diese Abscheidungen als Anode in einem anderen Bade mit Zinnchloridlösung als Elektrolyt. Das reine Zinn wird auf einem sich drehenden Cylinder niedergeschlagen, der mit Walzen zur Verdichtung des Niederschlages versehen ist. Oder es wird auf Platten abgeschieden, an denen Vorrichtungen zum Abschaben und zum Verdichten des gefällten Metalls vorgesehen sind.

Hat sich das Ätzkalibad mit Zinnsalzen angereichert, so fällt J. Neumark[3]) durch Zugabe von Phosphorsäure Zinnoxyd. Die Phosphorsäure wird durch Kalk entfernt. Dieses Auskunftsmittel dürfte etwas theuer kommen.

Wie andere[4]) will auch E. Kotzur[5]) den größten Theil des Zinns durch einen elektrolytischen Process und nur einen kleinen Rest auf chemischem Wege gewinnen. Die früheren elektrolytischen Methoden zur Entzinnung von Weißblechabfällen leiden nach K. an dem Übelstand, dass die Elektrolyte sehr schnell unbrauchbar werden. Die Säuren, Schwefelsäure und Salzsäure, sättigen sich sehr rasch mit Eisen, verursachen dann hohe Spannungen in den Bädern, lösen an der Anode das Zinn nicht mehr oder nur mangelhaft und bewirken an der Kathode den Niederschlag unreinen Zinns,

[1]) E. P. 11.067 vom 18. 9. 1885. — [2]) E. P. 12.200 vom 5. 8. 1890. — [3]) A. P. 603.200 — [4]) Vgl. S. 22. (Fenwick). — [5]) D. P. 84.776 vom 6. 1. 1895.

Digitized by Google

indem sich basische Salze absetzen oder bei höherer Stromdichte gar Eisen mit ausfällt. Man muss daher die Elektrolyte regelmäßig abstoßen und durch häufige Zugabe frischer Säure die Bäder in Ordnung halten. Noch größer sind die Übelstände beim Arbeiten mit alkalischen Lösungen. Diese Elektrolyte enthalten stets neben kaustischem Alkali entweder von Anfang an zugesetztes zinnsaures Natrium oder solches, das sich im Laufe der Stromarbeit gebildet hat. Durch die Einwirkung der Kohlensäure der Luft geht dieses kaustische Natrium sehr schnell in kohlensaures Natrium über, das für den Zweck der Entzinnung wertlos ist. Mit der Zunahme des Gehaltes an zinnsaurem und kohlensaurem Natrium und der Abnahme an kaustischem Natrium steigt nicht nur die Spannung im Bade, sondern Zinn wird auch schließlich an der Anode immer mangelhafter gelöst. Die Bäder entwickeln Sauerstoff und Wasserstoff, d. h. die Zinnausbeute wird immer geringer. Das Eisen wird mangelhaft entzinnt und ist für hüttenmännische Zwecke nicht mehr verwendbar, kurz, es muss ein Theil des Elektrolyts abgestoßen und durch kaustisches Alkali ersetzt werden. Mit dem Elektrolyt geht gleichzeitig ein Theil des Zinns in Form von zinnsaurem Natrium verloren. Der Vorschlag von W. Borchers[1]), durch Eindampfen zur Trockne Präpariersalz aus den Lösungen herzustellen, ist in der Praxis unausführbar, weil mit den Weißblechabfällen stets eine Menge Substanzen, wie Lack, Fett, Schmutz u. s. w. dem kaustischen Elektrolyt zugeführt werden. Auch durch Glühen mit oxydierenden Substanzen, wie Salpeter, ist das Product nicht weiß und löslich zu erhalten, außerdem ist es so stark mit kohlensaurem Natrium und eventuell Kochsalz oder anderen im Bade vorhandenen Salzen gemischt,

[1]) Vgl. S. 24.

Digitized by Google

dass es in der Färberei oder Druckerei, dem einzigen Verwendungsfelde, nicht Absatz finden kann. Man kann nun zwar theilweise die Luft abhalten, wie das W. Beatson[1]) andeutet, indem man die Bäder zudeckt und nur zum Entleeren der entzinnten Schnitzel und zum Füllen mit neuem Material öffnet. Hiermit erreicht man aber nur theilweise den gewünschten Zweck und vor allem wird die Arbeit eine außerordentlich gefährliche. Gegen Schluss der Operation ist niemals die Bildung von Wasserstoff und Sauerstoff gänzlich zu vermeiden, sofern man die Abfälle nicht halb entzinnt aus dem Bade entfernen will, so dass leicht ein explosibles Gasgemisch entsteht, das durch ein hervorragendes Weißblechstück, das Kurzschluss bildet, entzündet werden kann. Der chemische Process bildet bei dem mit alkalischen Bädern durchgeführten elektrolytischen Process eine nothwendige und vortheilhafte Ergänzung sowohl in Bezug auf vollständige Gewinnung des Zinns aus dem entzinnten Material, wie in Bezug auf die Aufrechterhaltung günstiger Bedingungen, das heißt Schaffung eines leitenden Elektrolyten für den elektrolytischen Process. Das Verfahren geht demnach wie folgt vor sich: Man bringt die zu entzinnenden Materialien in ein elektrolytisches Bad als Anode; der Elektrolyt des Bades enthält kaustisches Alkali. Leitet man den Strom hindurch, so wird die Entzinnung des Materiales vor sich gehen unter Bildung von Zinnoxyd an der Anode, das sich in kaustischem Alkali löst und an der Kathode größtentheils als Zinn sich abscheidet, über 90 %, während einige Procente zinnsaures Alkali in dem Bade bleiben und sich darin anreichern. Es mangelt schließlich durch den Zurückgang des Bades an kaustischem Alkali, sowohl durch dieses zinnsaure Natrium als auch durch die

[1]) E. P. 12.200 (1890); vgl. S. 25.

Digitized by Google

Einwirkung der Luft, die kohlensaures Alkali bildet. Dieser Mangel an kaustischem Alkali bewirkt, dass das an der Anode sich bildende Zinnoxyd nicht mehr in Lösung geht. Die Spannung im Bade steigt, und es tritt keine Lösung von Zinn an der Anode mehr ein, da diese sich mit Zinnoxyd bedeckt. Um dies zu verhindern, führt man einen Theil des Elektrolyten rechtzeitig ab und unterwirft ihn einem chemischen Process, der die Entfernung des Zinnoxyds aus der Lauge bewirkt und kaustisches Alkali aufs neue schafft. Dies kann bewirkt werden mit Kohlensäure[1]) oder durch Kochen mit Kalk[2]).

Patentanspruch: Ein Entzinnungsverfahren, dadurch gekennzeichnet, dass die Entzinnung elektrolytisch unter Anwendung kaustischer alkalischer Bäder erfolgt, wobei der größte Theil des Zinns elektrolytisch gewonnen wird, dass aber der Resttheil des bei der Entzinnung erhaltenen, in Lösung befindlichen Zinnes auf chemischem Wege unter Nebengewinnung von Alkali gewonnen wird.

Auch H. Becker[3]) entfernt den Rest des Zinns auf chemischem Wege. Oder er löst die zerkleinerten, nur noch wenig Zinn enthaltenden Späne und elektrolysiert dann.

N. Sh. Keith[4]) wendet einen zum Sieden erhitzten Elektrolyten an und transportiert die Abfälle auf endloser Kette durch das Bad. Der Elektrolyt besteht aus wässrigen Lösungen von Ätznatron und Natriumnitrat oder von Ätzkali und Kaliumnitrat oder von Ätznatron und Kochsalz. Die Abfälle werden an einem Ende hakenförmig gebogen, auf die Kette gelegt und in Verbindung mit dem positiven Pole der Batterie nach und nach an der einen Seite des Gefäßes von oben nach unten in das Bad geführt und an der anderen Seite oben heraustransportiert. In der Mitte des Gefäßes befindet sich die Eisenkathode, als die auch der ganze, aus

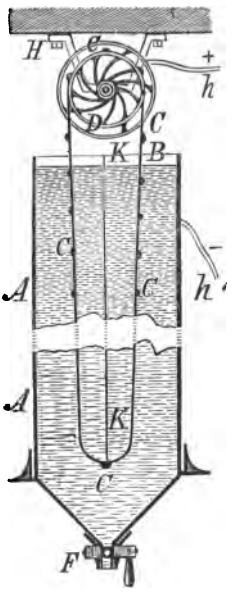
[1]) D. P. 21.628. — [2]) D. P. 54.136. — [3]) Ind. électroch. (1898) 2, 2. — [4]) E. P. 1346 vom 6. 4. 1877; vgl. a. D. Industrieztg. 1877, 455.

Digitized by Google

Kesselblech hergestellte Behälter dienen kann. Die Kette besteht aus zwei parallelen endlosen Drähten, die durch Flechtwerk oder Stäbe aus Eisen oder Kupfer verbunden sind.

Der Kesselblechbehälter *A* (Fig. 2) des Apparates von W. D. Walbridge[1]) ist oben offen und am Boden mit einem Hahne *F* versehen. In ihm befindet sich eine endlose Stangenkette *B*, aus parallelen endlosen Drahtseilen oder Ketten, die durch Querstangen *CC* miteinander verbunden sind. Sie hängt von zwei Scheibenrädern *D* herab, die auf einer gemeinsamen Welle sitzen. Diese Welle dreht sich in den Lagern *H* über dem Behälter. Die Scheiben sind an ihrem Umfange mit Rinnen versehen oder anderweit derart geformt, dass sie die Seile oder Ketten an ihrer Stelle halten und sie nöthigen, sich mit den Scheiben zu bewegen, derart, dass, wenn die Scheibenwelle gedreht wird, die Kette sich durch den Behälter bewegt, indem ihre Stäbe auf der einen Seite einer nach dem andern in den Behälter hinab- und auf der andern Seite aus ihm hinaufsteigen.

Fig. 2.



Die Bewegung der Scheiben muss nach Bedarf reguliert werden können. Die Gegenstände sollen in der Regel nur gerade so lange in dem Bade verweilen, bis das Zinn von dem Eisen gelöst ist; dies erfordert aber je nach der Natur der Lösungsflüssigkeit, der Menge der zu behandelnden Abfälle, der Dicke des Zinnüberzuges und der Stärke des zur Verwendung kommenden Stromes eine kürzere oder längere

[1]) D. P. 2739 vom 1. 1. 1878; vgl. S. 28 (Keith.)

Digitized by Google

Zeit. Ein Draht *h* verbindet den positiven Pol einer galvanischen Batterie mit der Welle oder einer der Scheiben *D D*, während der Draht h^1 des negativen Pols an irgendeiner passenden Stelle des Behälters *A* befestigt ist. Die Welle, Scheiben *D D*, Seile oder Ketten *B B* und Stäbe *C C* sind von dem Behälter *A* isoliert, so dass der galvanische Strom durch die Lösung hindurchgeht. Auf diese Weise wird der Behälter zur Kathode und die Drahtseile, die Stäbe und Abfälle zur Anode. Der Behälter ist beinahe bis zum Rande mit der Flüssigkeit angefüllt. Die Lösungen, die mit Erfolg anzuwenden sind, sind folgende: 3 *kg* Ätznatron, 1 *kg* salpetersaures Natron auf je 7 *l* Wasser oder 3 *kg* Ätzkali, 1 *kg* salpetersaures Kali auf je 7 *l* Wasser oder endlich 0,20 *kg* Ätzkali und 2 *kg* Kochsalz auf je 7 *l* Wasser. Der Inhalt des Behälters wird durch eine geeignete Vorrichtung erhitzt. Wenn die Kette in Bewegung ist, werden die Blechschnitzeln einzeln in Haken gebogen, an der einen Seite auf die Stangen gehängt und auf der anderen Seite weggenommen. Die gefällten Stoffe können, ohne dass man die Kathode zu entfernen braucht, durch den Hahn *F* abgelassen werden. Um die Oberfläche der Kathode zu vergrößern, ist in dem Behälter und zwischen dem niedersteigenden Theile der Kette eine Scheidewand *K* aus Blech angebracht. Der Behälter soll so breit sein, dass die Stangenkette auf beiden Seiten ungefähr 30 *cm* von der Fläche der Kathode entfernt ist. Anstatt den Behälter von Eisen zu machen, kann man ihn aus irgendeinem Nichtleiter herstellen und auf beiden Seiten der Kette Platten aus Eisen, Kupfer oder Messing einhängen, die mit dem negativen Pole der Batterie verbunden sind. Anstatt die Stangen an die Ketten oder Drahtseile zu befestigen, kann man sie auch in Haken, die an den Ketten oder Seilen sitzen, einhängen. In diesem Falle werden die noch nicht eingehängten Stäbe

Digitized by Google

mit Blechabfällen beladen und dann in die Haken eingehängt. Man kann die Ketten und Stäbe continuierlich bewegen oder in kurzen Zwischenräumen; auch könnte man die Abfälle in einen mit Stäben bespannten Rahmen hängen und diesen dann in das Bad bringen, bis das Zinn abgelöst ist, worauf man den Rahmen aus dem Behälter hebt.

Patentanspruch: Das Verfahren zur Wiedergewinnung des Zinns von Weißblechabfällen, durch Vermittlung eines nach vorstehender Beschreibung zusammengesetzten galvanischen Bades unter Anwendung des beschriebenen Apparates.

Nach einem Verfahren, das weder in der Herstellung noch in der Verwendung der Elektrolyten neu ist, führen G. Vortmann und A. Spitzer[1]) das Zinn erst in sulfozinnsaures Natrium über, das dann nach Zusatz von Ammoniak und Ammoniumsulfat der Elektrolyse unterzogen wird. Hat man Weißblechabfälle zu verarbeiten, so erhitzt man sie mit ihrem halben Gewicht eines Gemenges von 1 Th. Schwefel und 2 Th. Soda bei Luftabschluss. Beim folgenden Ausziehen der Schmelze mit Wasser resultiert eine Lösung von sulfozinnsaurem Natron, während Eisen und Schwefeleisen ungelöst zurückbleiben. Man kann auch die Weißblechabfälle mit einer Lösung von Schwefelnatrium kochen. Schwefelzinn, das bei der Darstellung aromatischer Amidokörper als Abfall resultiert, erhitzt man längere Zeit bei Luftabschluss mit einer wässerigen Lösung von Natriumpolysulfuret. Zinnerze werden in feingepulvertem Zustande mit ihrem zwei- bis dreifachen Gewicht einer Mischung von 1 Th. Schwefel und 2 Th. Soda bei Luftabschluss zusammengeschmolzen, worauf man die Schmelze wieder mit Wasser auslaugt. In ähnlicher Weise gewinnt man die Natriumsulfostannatlösung auch aus allen anderen zinnhaltigen Materialien. Bevor man die Lösung elektrolysiert, setzt

[1]) D. P. 73.826 vom 14. 9. 1893; vgl. a. Eclair. él. (1894) 1, 141.

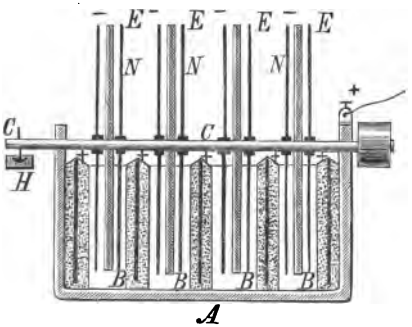
Digitized by Google

man ihr Ammoniak und Ammoniumsulfat zu. Bei der Elektrolyse kommen als Anode vorzugsweise Bleiplatten, als Kathode verzinnte Kupferplatten in Anwendung.

Patentanspruch: Ein Verfahren zur Gewinnung von Zinn aus Weißblechabfällen, Zinnerzen u. s. w., darin bestehend, dass man das Zinn durch Erhitzen mit Schwefel und Soda oder Kochen in einer Lösung von Schwefelnatrium in Natriumsulfostannat überführt und die Lösung dieses letzteren nach Zusatz von Ammoniak und Ammoniumsulfat der Elektrolyse unterzieht.

Nach J. G. H. und C. T. Batchelor[1]) kann das Zinn aus Weißblech durch schwach gespannte Ströme abgeschieden werden, wenn das aus Zinnchlorid o. ä. bestehende Bad reich an Zinn ist. Um dies zu erreichen, und um möglichst wenig Eisen bei wachsendem Abstande der Elektroden in Lösung zu bekommen, machen sie die zwischen den Kathoden hängenden Anoden 7 bis 15 *cm* dick durch Zusammenpressen des Blechs.

Fig. 3.



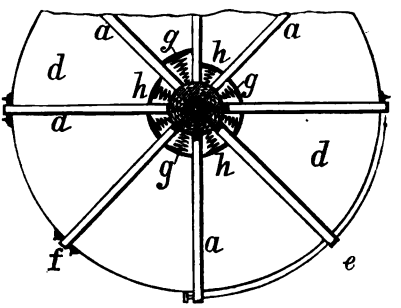
Zur Gewinnung von Zinn aus Weißblechabfällen oder zur Darstellung und Raffination von Antimon (auch von Cadmium, Zink, Kupfer, Nickel, Silber etc.) benutzt D. Tommasi[2]) ein Gefäß *A* (Fig. 3) mit durchlöcherten Behältern *B*, die das zu behandelnde Material aufnehmen. Hineingesteckte oder -gegossene Metallplatten dienen als Anoden. An einer Welle *C* sind Scheiben *E* aus Metall oder aus kupferoxydhaltiger Kohle als Kathoden befestigt. Die

[1]) E. P. 5255 vom 17. 3. 1892. — [2]) E. P. 16.892 vom 1. 4. 1892.

Digitized by Google

Stromzuleitung erfolgt durch den Quecksilbernapf *H*. Die Kathode besteht[1]) aus leitenden Sectoren *d* (Fig. 4), die in Nuthen von radialen isolierenden Armen *a* eingelassen und durch Schrauben *f* oder Bänder *e* befestigt sind. Der Contact für jeden Sector wird dadurch hergestellt, dass eine mit der Welle verbundene Feder *h* auf einem Contactstück *g* schleift. Die Anoden können aus Kohlenstäben und schwammförmigem Metall bestehen, das als solches oder als Oxyd durch den Elektrolyten nicht angegriffen wird. Zur Aufnahme dienen durchlöcherte Gefäße aus Celluloid oder anderen unangreifbaren Körpern. Ist das Anodenmetall vollständig oxydiert, so kann es reduciert werden durch Verwendung als Kathode in einem sauren oder alkalischen Elektrolyten.

Fig. 4



Zum Reinigen taucht Benjamin[2]) die Weißbleche als Kathoden so lange in Schwefelsäure, bis sie von Wasserstoff bedeckt sind, wäscht schnell und trocknet. Sehr schmierige Platten werden erst in Sodalösung gereinigt.

E. Donath und F. Müllner[3]) halten für größere Anlagen, in denen die Entzinnung selbst einen eigenen Industriezweig bildet, das elektrolytische Verfahren für das vortheilhafteste. Für kleinere Betriebe empfehlen sie wegen der geringeren Kostspieligkeit der Anlagen die Auflösung des Zinns durch ein Gemisch von Salzsäure und Salpetersäure und darauf folgende Fällung durch Zink.

[1]) E. P. 16.893 vom 21. 5. 1892. — [2]) A. P. 472691. — [3]) Ber. österr. Ges. z. Förder. d. chem. Ind. (1887) 9, 130.

Digitized by Google

Die Entzinnungsverfahren hat The Extended Electro-Metal Extracting, Refining and Plating Company nach Doubters[1]) auf den Werken in Hutchingsstreet, Millwall, geprüft.

Zinn gewinnen[2]) in Deutschland elektrolytisch Th. Goldschmidt in Essen, der jährlich 10.000 *t* Weißblechabfälle verarbeitet, v. d. Linde in Uerdingen und Schramm in Duisburg.

c) Verzinnung.[3])

Nach A. Watt[4]) rühren die Misserfolge bei der galvanischen Verzinnung daher, dass die Anode sich nicht in dem Maße löst, als sich Zinn an der Kathode niederschlägt, und daher, dass die Zinnoxydulsalze sich an der Luft stark oxydieren. Aus Zinnchlorürlösungen scheidet sich das Zinn gern in wohlausgebildeten Krystallbäumen aus, daneben schwammig. Aus schwachen Lösungen ließ sich unter guter Bewegung der Kathode das Metall auch regulinisch gewinnen. Verf. meint aber, dass Chlorürlösungen ganz ungeeignet seien. Besser gelang der Versuch mit Zinnchlorid, doch stellte sich nach einiger Zeit ebenfalls Schwammbildung ein. Bewegung der Kathode war von begünstigender Wirkung. Aus weinsauren Lösungen des Oxyduls und Oxyds fand keine Schwammbildung statt. In essigsaurer Lösung nahm das niedergeschlagene Zinn bald eine dunkle Färbung an. Gute Resultate wurden erhalten mit einer Lösung des Doppelsalzes Zinnchlorid-Chlornatrium oder Zinnchlorid-Chlorkalium oder Zinnchlorid-Chlorammonium. 300 *g* Wasser, 15 *g* concentrierte Zinnchloridlösung, 60 *g* der Alkalisalze. Eine Lösung von Zinnchlorür und pyrophosphorsaurem Natron gibt anfangs guten Niederschlag, später

[1]) El. Rev. 21, 644. — [2]) W. Borchers, Z. Elektroch. (1899) 6, 66. — [3]) Vgl. E. Andréoli, L'Él. (1899) 17, 7, 19. — [4]) El. Rev. 23, 270 und 332.

Digitized by Google

Schwamm. Die Zinnanode löst sich aber schwer. Eine Lösung von schwefelsaurem Zinnoxydul gab Krystalle und, wenn verdünnt, schwammiges Zinn.

Nach J. Feuquières[1]) müssen die für das Zinnbad gebrauchten Materialien chemisch rein sein. Verschiedene Methoden der Verwendung des Elektrolyt-Zinns werden beschrieben.

Vor dem Eintauchen in geschmolzenes Zinn geben E. Morewood und G. Rogers[2]) dem Eisen einen dünnen Überzug durch folgendes Verfahren. Die gereinigten Eisenplatten werden in Zinnsalz- (Chlorid-) Lösung auf granuliertes oder kleinzerstücktes Zink gelegt, das auch zwischen den einzelnen Platten an mehreren Stellen Contact herstellt. Der Elektrolyt wird erhitzt. Bei einem nothwendig werdenden zweiten Überziehen werden die Eisenplatten umgekehrt. Auch Th. Terrell[3]) lässt das galvanische Verzinnen dem durch Eintauchen in geschmolzenes Metall vorangehen, um das Einführen in heißes Palmöl zu sparen.

Th. H. Cobley und Cl. Monckton[4]) gebrauchen entweder saure Bäder, die die Alkalizinndoppelsalze enthalten, oder alkalische, in denen Stannat vorhanden ist. Letzteren können Plumbate oder Zinkate, ersteren Zinn- und Kupfersulfat oder (dem salzsauren) Bleichlorid zugesetzt werden. Man kann zuerst im sauren Bade einen dünnen Überzug erzeugen, wobei die Eisen- und Stahlplatten gleich vorher gebeizt werden, und diesen dann in dem alkalischen Bade verstärken. Vorschriften zur Bereitung und Wiederbelebung der Bäder, sowie zur weiteren Behandlung der verzinnten Gegenstände werden gegeben.

Bleibleche, die zur Herstellung von Kapseln dienen

---

[1]) E. P. 3517 vom 11. 12. 1867. — [2]) E. P. 9720 vom 4. 5. 1843. — [3]) E. P. 519 vom 12. 2. 1875. — [4]) E. P. 4877 vom 8. 11. 1881.

Digitized by Google

sollen, überzieht W. Munro[1]) in einem Bade, das durch Auflösen des in salzsaurer Zinnlösung durch Soda fallenden Niederschlages in verd. Schwefelsäure erhalten wird. Danach werden die Bleche dünn gewalzt. E. Morewood und G. Rogers[2]) verzinnen schmiedeiserne Gegenstände galvanisch. Auch[3]) kupferne können so behandelt werden. Die Gegenstände werden an Stangen oder Haken aus Zinn oder aus einem Metall aufgehängt, das die Abscheidung des Zinns befördert, z. B. Zink. Im letzteren Falle braucht man keine äußere Stromquelle. Das Bad enthält Zinnchlorid und verdünnte Salzsäure.

A. Gutensohn[4]) schlägt durch inneren Strom Zinn aus Sulfaten, Nitraten, Chloriden oder Chromaten nieder. Um einen krystallinischen Niederschlag zu erhalten, müssen concentrierte Lösungen oder die angefeuchteten Salze benutzt werden. Dichte Elektrolyte schlagen E. Placet und J. Bonnet[5]) vor. Sie wollen auch[6]) Lösungen verwenden, die saure Sulfate, Phosphate oder Acetate enthalten.

R. J. Blewitt[7]) verwendet Natriumstannat-Lösung. Ähnlich löst F. Papps[8]) Zinndioxyd, Zinndioxyd und Soda in Potaschenlauge. Minet[9]) verzinnt mit einer Lösung, die 12 % Natriumchlorid und ein paar Proc. Natriumhydroxyd enthält.

A. Cox[10]) schlägt aus einer concentrierten Lösung von Chlorzinn des Handels (Zinnchlorür und Zinnchlorid) das Zinn durch phosphorsaures Natron nieder. Der Niederschlag

---

[1]) E. P. 2409 vom 28. 10. 1858. — [2]) E. P. 1123 vom 18. 5. 1855. — [3]) E. P. 385 vom 14. 2. 1856. — [4]) E. P. 3943 vom 1. 10. 1879 und 4879 vom 28. 11. 1879. — [5]) E. P. 19.344 vom 27. 11. 1890; Näheres beim Aluminium. — [6]) E. P. 22.854 vom 17. 7. 1891; F. P. 214.940 vom 17. 7. 1891; Näheres beim Aluminium. — [7]) E. P. 4302 vom 11. 12. 1875. — [8]) E. P. 13.390 vom 7. 12. 1850. — [9]) Éclair. él. 1. 8. 1896. — [10]) D. P. 16.258 vom 16. 6. 1881.

Digitized by Google

wird gewaschen und in conc. Ätznatronlauge wieder gelöst, nachdem noch ca. 5 % Ätzammoniak der Lösung zugesetzt wurden. Die Lösung wird darauf mit destilliertem Wasser nach Maßgabe der Größe der Oberfläche der zu verzinnenden Objecte und der Stärke des galvanischen Stromes verdünnt. Alle bisher bekannten Zusammensetzungen von Lösungen zum galvanischen Verzinnen schlagen nach C. das metallische Zinn mehr oder weniger schwammig nieder. Dies ist bei der Verzinnung von Blei am meisten der Fall. Das niedergeschlagene Metall haftet entweder wenig, oder es ist zu spröde und springt beim Biegen des Bleies ab. Aus dem oben beschriebenen Bade dagegen wird das Zinn in weißerer und glänzenderer Farbe bei seiner ursprünglichen Biegsamkeit niedergeschlagen, sofern die Stromstärke entsprechend reguliert ist.

Patentanspruch: Die Anwendung einer mit Ätzammoniak versetzten Ätznatronlösung von phosphorsaurem Zinnoxydulhydrat und phosphorsaurem Zinnoxydhydrat in geringerer oder größerer Verdünnung beim galvanischen Verzinnen behufs Herstellung einer weißen und biegsamen Zinnschicht auf Metallen, vornehmlich Blei.

A. G. Roseleur[1]) gebraucht eine Lösung von Zinnchlorür und Alkalipyrophosphat in Wasser. Wird durch Einstellen eine Zinkplatte in die den Gegenstand enthaltende Lösung ein Element gebildet, so kann ein Gemenge von Zinnchlorür oder anderem Zinnsalz mit Alkalibitartrat verwendet werden. Auch J. Neuburg, J. Neuburg und M. Böhm[2]) gebrauchen ein Bad, das Natriumpyrophosphat und Zinnchlorür enthält. Cremor tartari kann beigemischt werden. Um den Niederschlag recht glänzend zu machen, wird er nach dem Behandeln mit Messingbürsten, Reinigen mit Wasser und Erhitzen elektrolytisch verstärkt. A. Guten-

[1]) E. P. 13.020 vom 23. 3. 1850; vgl. J. J. Hesz, Dingl. (1880) 235, 47. — [2]) E. P. 1054 vom 16. 3. 1878.

Digitized by Google

sohn[1]) setzt eine heiß gesättigte (übersättigte?) Lösung von Natriumpyrophosphat zu neutraler gesättigter Lösung von Zinnchlorid und löst das Zinnphosphat in einem Gemisch von Natronlauge und Ammoniak. Je stärker der Strom ist, desto verdünnter wird die Lösung genommen. Dem Bade kann etwas reines Zinnchlorid zugesetzt werden.

Verschiedene Zinnbäder gibt Th. Fearn[2]) an. Eine besonders für die Verzinnung von Zink geeignete Lösung wird erhalten, wenn man Zinnchlorürlösung zu Kalilauge gibt, umrührt und dann Kaliumcyanid- und Natriumpyrophosphatlösung in bestimmten Verhältnissen zufügt. Das Bad sollte 20^0 haben und durch 2 Bunsen-Elemente unter Anwendung einer Zinn-Anode zersetzt werden, die ebenso groß ist wie die zu überziehende Oberfläche. Weniger elektrische Energie wird für das zweite, $40-45^0$ warme Bad verwendet. Zu seiner Herstellung gießt man Zinnchlorür in Natriumpyrophosphatlösung, rührt bis zur Auflösung des zuerst entstandenen Niederschlages und fügt Ammoniumchloridlösung zu. Das dritte Bad besteht aus 20^0 warmen Lösungen von Zinnchlorür und Ammoniumchlorid. Man wendet die niedrigste zulässige Stromdichte an und kann die Anode kleiner als die Kathode nehmen. Das vierte Bad wird durch Zufügen von Zinnchlorür- zu Kaliumtartratlösung und durch Lösen des Niederschlages in Kalilauge unter Umrühren erhalten. Eine Erneuerung des dritten Bades ist nicht nothwendig. Das gebrauchte erste wird zur Entfernung der aus der Luft aufgenommenen Kohlensäure mit Kalk gekocht und dann mit neuen Mengen Zinnchlorür versetzt. Zu dem zweiten fügt man nach einiger Zeit eine heiße starke Lösung des Zinnsalzes und von Natriumpyrophosphat, zu dem vierten Lösungen von Zinnchlorür und Kaliumtartrat.

---

[1]) E. P. 1764 vom 23. 4. 1881. — [2]) E. P. 1277 vom 7. 4. 1873

Digitized by Google

Gusseiserne Gegenstände werden vor der Verzinnung mit Kupfer überzogen.

Neuberg & Co.[1]) verwenden eine Lösung von Zinnchlorür und Cremor tartari, der Zinnchlorid (Zinnsalz) zur Beschleunigung des Verzinnens zugesetzt werden kann. Auch G. T. Bousfield[2]) nimmt ein 70° warmes Bad aus Zinnchlorid oder anderem Zinnsalz, Cremor tartari und Schlemmkreide. Der Strom kann im Bade selbst durch Zinkschnitzel erzeugt werden.

Zinnbäder erhält Th. Spencer[3]), indem er das Metall unter Zuhilfenahme des Stromes in Ammoniumacetat, -chlorid oder -sulfat löst. Durch dasselbe Hilfsmittel führen Th. Newey, J. Corbett und W. H. Parkes[4]) Zinn in Kaliumbitartratlösung ein.

A. Classen[5]) fällt das Zinn aus der mit überschüssigem Ammoniumoxalat und etwas Soda versetzten heißen Lösung des Kaliumoxalatdoppelsalzes.[6])

Zinn- (auch Kupfer-, Silber- und Zink-) Bäder erhält P. H. Bertrand[7]) unter Verwendung von phenolschwefligen Säuren.

F. S. Thomas und W. E. Tilley[8]) fällen eine Lösung von Zinn in Königswasser durch Kaliumferrocyanid und lösen den Niederschlag in einem eisernen Gefäß unter Erwärmen in verdünnter Schwefel- oder Salzsäure, event. unter Zugabe von etwas Kaliumferrocyanid. Oder der Niederschlag wird mit Kaliumferrocyanidlauge gekocht und in die Lösung nach dem Filtrieren und Erkalten Schwefel- (Schweflig-?)Säure-Gas geleitet. Die Anode besteht aus

---

[1]) E. P. 3476 vom 15. 9. 1877. — [2]) E. P. 240 vom 27. 1. 1857. — [3]) E. P. 8865 vom 8. 3. 1841. — [4]) E. P. 3115 vom 19. 12. 1857. — [5]) D. P. 17.864 vom 25. 10. 1881; E. P. 4947 vom 11. 11. 1881. — [6]) Vgl. a. S. 13 und 51. — [7]) E. P. 3120 vom 17. 2. 1892; F. P. 214.030 vom 10. 6. 1891. — [8]) E. P. 2724 vom 26. 12. 1854 und E. P. 253 vom 3. 2. 1855.

Digitized by Google

Zinn oder Platin. Ähnlich werden Aluminium-[1]) und Nickelbäder[2]) erhalten.

Ein gutes Haften des Niederschlages wird nach W. E. Tilley[3]) auch in folgendem Bade erzielt. Kaliumcyanid wird zu einer salpeter-salzsauren Lösung von Zinn oder Zinnnitrat gefügt, der Niederschlag gewaschen, getrocknet und dann in Schwefel- oder Salzsäure gelöst.

W. Elmore[4]) gebraucht als Bad eine Lösung, die Zinnchlorür, Natriumpyrophosphat, Kaliumcyanid und Mittel zur Glanzerzeugung enthält. Letztere bestehen aus Kaliumcyanid, Äther und Schwefelkohlenstoff. Die Wanne ist aus Schwarzblech oder Schiefer. Die vorher gereinigten Eisenbleche, die verzinnt werden sollen, werden in einem Kupfer-Rahmen, in dem sie in senkrechter Lage gehalten werden, in das Bad eingehängt. Die Anoden bestehen aus gegossenem Zinn. Vorrichtungen zur Verfeinerung der verzinnten Platten werden beschrieben. Kaliumcyanid ist schon viel früher und oftmals zur Herstellung von Zinnbädern vorgeschlagen worden, wie die folgenden Patente beweisen.

Das Bad J. Steele's[5]) enthält eine warme wässrige Lösung von Soda, Potasche, Kaliumhydroxyd, Kaliumcyanid, Zinkacetat und Zinndioxyd. Die Anode besteht aus Zinn oder Zink. J. E. Bingham[6]) fügt Kalilauge zu Zinnchlorürlösung, löst den gewaschenen Niederschlag in Kalilauge und Kaliumcyanidlösung, erhitzt zum Sieden und gibt Kalkwasser zu. Das Zinn kann auch durch elektrolytische Lösung in das Bad eingeführt werden. G. T. Peppé[7]) gebraucht zum Verzinnen heiße Lösungen von Alkalistannat oder Zinnkaliumcyanid. Soll ein dünnes Bleiband verzinnt werden, so wird der negative Pol der Stromquelle mit der

[1]) Vgl. später. — [2]) Vgl. Bd. 3. — [3]) E. P. 2268 vom 26. 7. 1869. — [4]) E. P. 2491 vom 8. 6. 1881. — [5]) E. P. 13.216 vom 9. 8. 1850. — [6]) E. P. 2580 vom 28. 9. 1870. — [7]) E. P. 748 vom 22. 3. 1860.

Digitized by Google

Schneidmaschine oder den Walzen verbunden, die das Bleiband beim Heraustreten aus dem Bade aufnehmen. Das Zinnbad G. G. de Lobenstein's[1]) enthält Ätznatron, Kaliumcyanid und Zinnsalz in sehr verdünnter kalter Lösung. Der Niederschlag kann durch Erhitzen auf den Schmelzpunkt des Zinns fester mit der Unterlage verbunden werden. Um die Gegenstände zu verzieren, werden sie auf eine mehr oder weniger unter dem Schmelzpunkte des Zinns liegende Temperatur erhitzt und dann wieder in das galvanische Bad gebracht. Oder sie werden als Anode gebraucht. Abwechselnd stumpfe und glänzende Muster werden auf den galvanostegisch behandelten Gegenständen erzeugt, wenn sie nach dem ersten Niederschlage erhitzt, dann mit einer geeigneten Tinte bezeichnet und schließlich an den freien Stellen wieder mit Metall elektrolytisch bedeckt werden.

Häufig wird es vorgezogen, den Gegenständen, die verzinnt werden sollen, erst einen Überzug von anderen Metallen zu geben.

J. Burrow[2]) setzt dem 80° warmen Bade etwas Mercurichlorid oder -nitrat zu.

P. A. Graf de Fontainemoreau[3]) überzieht Eisen, Zink oder Blei vor dem Verzinnen in einer Lösung von Zinnchlorür in Alkalilaugen galvanisch mit Kupfer oder Messing. Auch W. C. Wallace und R. D. Smillie[4]) nehmen das Verzinnen von Eisen auf einer Unterlage von elektrolytischem Kupfer im sauren Bade vor.

J. Spence[5]) überzieht Eisenplatten erst mit Zink, dann mit Zinn. Um den Niederschlag zu glätten und zu polieren, werden sie bis zum Schmelzen des Zinns erhitzt und dann durch polierte Stahlrollen geschickt. Oder es

[1]) E. P. 2623 vom 4. 10. 1871. — [2]) E. P. 1175 vom 25. 4. 1857. — [3]) E. P. 12.523 vom 14. 3. 1849. — [4]) E. P. 3773 vom 12. 3. 1888; vgl. a. Bd. 2 (Kupfer). — [5]) E. P. 2460 vom 4. 6. 1881.

Digitized by Google

wirken diese gleich beim Verlassen des Bades unter Druck auf die Platten. Die Behandlung wird dann durch tuchbekleidete Rollen vollendet, die auf Tischen mit großer Geschwindigkeit entgegen dem Durchgange der Platten rotieren.

A. E. Barthel und J. C. J. Möller[1]) bringen vor dem Verzinnen auf Kochgeschirren etc. elektrolytisch einen Niederschlag aus reinem Eisen an.[2]) Das Überziehen von Gusseisen mit Eisen-Nickel- oder Eisen-Kobalt-Legierungen, das dem gewöhnlichen Verzinnen im geschmolzenen Bade vorangeht, und der Firma Wolf, Netter & Jacobi[3]) patentiert ist, wird an anderer Stelle[4]) beschrieben werden.

Unter dem Einfluss eines Stromes von mindestens 2 *V.* erfolgt in wässrigen Lösungen gleichzeitig mit der Wanderung der Jonen die Zersetzung des größten Theils des das Bad bildenden Wassers, und die sich bei dieser Zersetzung entwickelnden Gase, insbesondere der Wasserstoff, ertheilen den Niederschlägen eine schwammige oder pulverförmige Beschaffenheit und ein mattes Aussehen. Q. Marino[5]) will dagegen Niederschläge, die sehr fest haften bleiben, eine sehr große Cohäsion besitzen, ferner sehr homogen sind und stets den schönsten Glanz aufweisen, dadurch erzeugen, dass er als elektrolytische Flüssigkeit ausschließlich Glycerin an Stelle von Wasser benutzt. Außer den angedeuteten Vortheilen ist die Möglichkeit vorhanden, ohne jeglichen Nachtheil Ströme von sehr hoher Spannung zu verwenden, wodurch eine große Beschleunigung der Arbeit bei den sämmtlichen elektrometallurgischen Anwendungen, die das Verfahren erhalten kann, herbeigeführt wird.[6]) Metallsalze, die in dem Glycerin in bestimmten Ver-

[1]) E. P. 17.356 vom 17. 12. 1887. — [2]) Vgl. a. Bd. 3. — [3]) D. P. 70.731 vom 21. 10. 1892; E. P. 2349 vom 2. 2. 1893. — [4]) Bd. 3 beim Eisen. — [5]) D. P. 104.111 vom 22. 9. 1898. — [6]) Und die Kosten?

Digitized by Google

hältnissen und bei gewöhnlicher Temperatur löslich sind, wie z. B. die Silber-, Zink-, Kupfer-, Aluminium-, Blei-, Antimon- und Arsensalze werden in dem richtigen Verhältnis in Glycerin gelöst. In zweiter Linie, wo die Salze der andern Metalle in Glycerin bei gewöhnlicher Temperatur wenig oder gar nicht löslich sind, benutzt man den Umstand, dass das Glycerin bei hoher Temperatur die zur Bildung des elektrolytischen Bades erforderlichen Körper auflösen kann, ohne dass das Glycerin eine theilweise Zersetzung erfährt. Zur elektrolytischen Gewinnung des Nickels löst man z. B. zerkleinertes Nickel-Ammoniumsulfat bei 60 bis 80° in Glycerin auf; zur elektrolytischen Gewinnung des Zinns Zinnmonochlorid in Glycerin bei 60 bis 80°. Was in dritter Linie die in Glycerin unlöslichen Metallsalze betrifft, die jedoch in anderen Lösemitteln, wie z. B. Alkohol, Ätzkali und in den anorganischen und organischen Säuren u. s. w. löslich sind, so werden die ebengenannten Lösemittel entweder allein oder mit Glycerin vermischt zu Hilfe gezogen. Auf diese Art wird in leichter und vollständiger Weise die Auflösung der meisten sogen. unlöslichen Mineralien oder chemischen Producte zustande gebracht. So löst man z. B. zur elektrolytischen Gewinnung des Kupfers unter Anwendung von Kupfertartrat dieses in dem mit Glycerin vermengten Ätzkali. Dieses Bad dient dazu, um Eisen oder Zink einfach unter Zuhilfenahme einer Lösung von Kupfersulfat mit einem galvanischen Überzug zu versehen, weil das Eisen und das Zink in ihrem gewöhnlichen Zustande stets eine chemische Zersetzung an ihrer Oberfläche erleiden. Man kann die elektrische Leitungsfähigkeit der Bäder dadurch erhöhen, dass man den fertiggestellten Elektrolyten alkalische und ammoniakalische Salze beifügt, sowie organische Säuren, insofern dieselben keine Einwirkung auf die Salze der zu fällenden Metalle ausüben. Durch die Hinzufügung von

Digitized by Google

Glycerin wird ein günstiger Einfluss auf die Zähigkeit und die Qualität des Niederschlages, bezw. des galvanischen Überzuges ausgeübt. Natürlich ist die Zusammensetzung der Elektrolyte selbst ganz beliebig. Ferner können, wie bei gewöhnlichen Elektrolyten, alle diejenigen Beimengungen und Hinzufügungen vorgenommen werden, die die Resultate zu verbessern imstande sind. Auch kann der Glycerinzusatz zu Hilfe gezogen werden, wenn es sich darum handelt, Elektrolyte zu bilden, die dazu bestimmt sind, Niederschläge von Metalllegierungen zu ergeben. Die mit Glycerin versetzten elektrolytischen Bäder werden in derselben Weise instand gehalten, wie die gewöhnlichen Bäder, und zwar wird zu diesem Zweck entweder ein Zusatz von aufgelösten Salzen vorgenommen, oder es werden metallene Anoden verwendet. Auch können die passenden Mineralien, bezw. chemischen Producte um die Anoden herum angeordnet werden, oder es kann ein Zusatz von Krystallen der betreffenden Metallsalze stattfinden.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung elektrolytischer Bäder, dadurch gekennzeichnet, dass als elektrolytische Flüssigkeit anstatt Wasser oder Wasser mit einem geringen Zusatz von Glycerin ausschließlich reines Glycerin zur Verwendung kommt, wobei die zur Metallfällung bestimmten Salze in reinem Glycerin aufgelöst werden, für den Fall, dass diese Salze direct in Glycerin löslich sind oder die betreffenden Salze, falls sie in Glycerin schwer oder gar nicht löslich sind, vorerst in anderen Lösungsmitteln wie Alkohol, Ätzkali, anorganischen oder organischen Säuren aufgelöst und dann erst mit Glycerin vermengt werden, zu dem Zwecke, ein elektrolytisches Bad zu schaffen, welches durch den Strom nicht zersetzt wird (?), welches somit die Entwickelung von das Verfahren beeinträchtigenden Gasen verhindert.

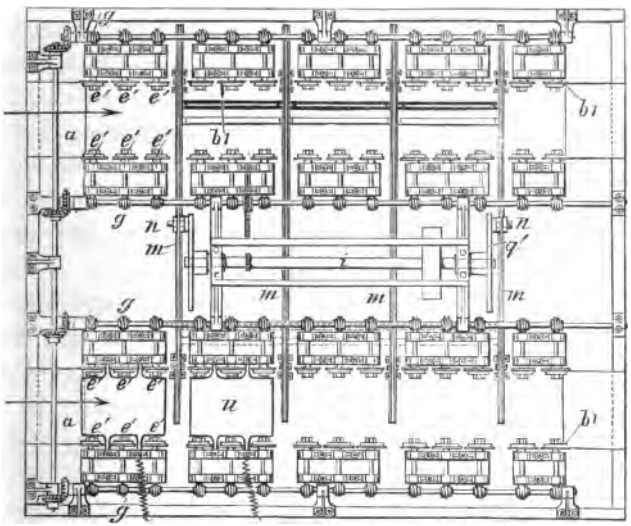
F. E. Elmore[1]) macht die Zinnüberzüge durch die Einwirkung von Polierern aus Glas, Achat etc. glatt und zusammenhängend. Die Platten werden von zwei Tischen

[1]) E. P. 9214 vom 15. 7. 1886.

Digitized by Google

a a (Fig. 5) von links nach rechts durch den Behälter geführt. Die Ränder der Platten werden durch Scheibenpaare b^1 geführt, von denen die unteren, wie zu sehen ist, geflantscht sind. Die Scheiben werden durch Schnecken *g* angetrieben. Zwei von den Anoden sind unten in der Figur bei *u* zu sehen. Die Hauptwelle *i* wirkt durch Stifte *n* auf

Fig. 5.



den Scheiben q^1 auf Kreuzstangen *m*, welche die Polierer tragen. Diese treten abwechselnd je nach der Richtung, in der sie sich bewegen, in Thätigkeit. Endlose Metallplatten können auf ähnliche Weise erzeugt werden. Die Patentschrift beschreibt einen Behälter mit einem auf Rollen laufenden endlosen Metallbande, auf dem zuerst ein nicht haftender Niederschlag hervorgebracht wird. Wenn der Niederschlag genügend dick ist, wird das so erzeugte Blatt über Rollen hin- und hergeführt, wobei es gleichzeitig zwischen Anoden

Digitized by Google

durchgeht, von denen es einen neuen Überzug erhält und durch Vorrichtungen, die an den Krümmungen angebracht sind, poliert wird. Zum Überziehen von Draht wird eine mit Nuthen versehene rotierende Trommel gebraucht, die von Anoden umgeben ist. In dem Maße, als der Draht abgewickelt wird, wirken auf ihn rotierende Polierer.

Um beim Verzinnen oder allgemein beim Galvanisieren bei verschiedenen Dicken der Bleche doch einen constanten Druck auf die Rollen ausüben zu können, durch die die Bleche geführt werden, lagern J. L. Honhorst und R. J. Lloyd[1]) die Achsen der Rollen auf beweglichen Balken. Diese sind mit aufrechten Armen versehen, die durch Schnüre, die über Rollen laufen, und durch an ihrem anderen Ende befestigte Gewichte gegen die Achsen der Galvanisierrollen gedrückt werden.

Aus Lösungen oder durch Verflüchtigung der als Elektroden gebrauchten Oxyde oder Salze durch den Strom und gleichzeitige Elektrolyse überzieht J. St. Williams[2]) eiserne Gegenstände mit Zinn[3]).

Zinn oder Zink oder eine Legierung beider schlägt C. Mason[4]) vor dem Plattieren auf den zu behandelnden Gegenständen nieder. F. Baker[5]) bedeckt aufgewickelten Draht elektrolytisch mit einem Zinnüberzug und zieht ihn dann durch ein Zieheisen. Schraubenpropeller überzieht C. N. Dunderdale[6]) mit Zinn. Die Herstellung von Zinnröhren oder -Platten nehmen F. E. und A. S. Elmore[7]) mit rotierenden Kathoden vor, wie es später[8]) genauer beschrieben werden wird.

---

[1]) E. P. 10517 (1897). — [2]) E. P. 560 vom 4. 2. 1882. — [3]) Vgl. a. beim Aluminium, Antimon und Wismuth. — [4]) E. P. 22.092 vom 20. 11. 1895. — [5]) E. P. 14.591 vom 16. 9. 1890. — [6]) E. P. 2484 vom 21. 6. 1879. — [7]) E. P. 16.637 vom 3. 12. 1887. — [8]) In Bd. 2 beim Kupfer.

J. B. F. Masson[1]) erzielt statt des gewöhnlichen dicken dadurch einen dünnen Zinnüberzug, dass er das zu verzinnende Metall mit einem gegen dasselbe elektropositiven verbindet und diese doppelten Platten senkrecht durch geschmolzenes Zinn zieht. Das Verfahren soll hauptsächlich auf Blei angewendet werden, das dann in dünne Blätter gewalzt wird.

d) Metallkrystalle und Legierungen.

Zur Erzielung möglichst gleichmäßiger und gut ausgebildeter Metallkrystalle benutzt die Elektricitäts-Actiengesellschaft vormals Schuckert & Co.[2]) die Beobachtung, dass Krystallausscheidungen am leichtesten erreicht werden aus einem Elektrolyt, der Verbindungen in der Oxydstufe enthält, die unter Bildung der Oxydulstufe das abzuscheidende Metall wieder aufzulösen vermögen. Als solche sind für Kupferausfällungen insbesondere anzuwenden eine Kupferchlorürlösung, die beständig etwas Kupferchlorid oder Eisenchlorid enthält, oder eine Kupfersulfatlösung, die Eisenoxydsulfat enthält. Bei Zinn verwendet man z. B. eine Eisenchlorid oder Eisenoxydsulfat enthaltende, mit geringen Mengen geeigneter organischer Substanzen versetzte Lösung eines Zinnsalzes. Bedingung ist natürlich, dass dieses zweite Metall nicht gleichzeitig durch den Strom gefällt wird, was man durch Regelung der Alkalität oder Acidität erreicht. Es kann auch das Oxyd oder Chlorid erst während der Elektrolyse gebildet werden. Man wählt in diesem Falle die Stromdichte des Bades so, dass an der Anode der Strom nicht nur das Anodenmetall, wie Kupfer oder Zinn, löst, sondern auch gleichzeitig etwas von den in der Oxydulstufe vorhandenen Metallsalzen in die Oxydstufe überführt, die

[1]) E. P. 406 vom 3. 2. 1873. — [2]) D. P. 88.273 vom 24. 8. 1894.

Digitized by Google

dann zu einem Theil chemisch lösend auf das Anodenmetall einwirkt, zum anderen Theil aber durch Diffusion oder durch die beständige Mischung der Lösung auch nach der Kathode gelangt. Bei der angewendeten hohen Stromdichte würde sich nun aus der nur wenig Metall enthaltenden Lösung das Metall in schwammiger Form niederschlagen; die Anwesenheit der höheren Oxydationsstufe hindert aber diese Ausscheidung, indem statt des Metallschwammes das Oxyd, bezw. Chlorid reduciert, oder das schwammige Metall im Entstehungsmomente wieder gelöst wird. Da das Verfahren auf der gleichzeitigen Anwesenheit verschiedener Oxydstufen desselben oder anderer Metalle beruht, so ist ein Diaphragma nicht nur überflüssig, sondern direct schädlich. Diese Krystalle eignen sich zur Herstellung von Bronzepulver und Metallschuppen, wenn man sie entsprechend, z. B. nach dem Verfahren des *D. P.* 88.415, behandelt.

Patentanspruch: Verfahren zur Erzeugung von lockeren krystallinischen Metallmassen, welche sich zur Herstellung von Metallschuppen oder Bronzepulver eignen, auf elektrolytischem Wege in der Weise, dass als Elektrolyt Lösungen dienen, welche Verbindungen des niederzuschlagenden Metalles oder aber anderer aus der Lösung nicht fällbarer Metalle in der Oxydstufe enthalten, die unter Bildung der Oxydulstufe das niederzuschlagende Metall wieder aufzulösen vermögen, wobei die Anoden löslich und aus demselben Stoffe wie das herzustellende Metall sind und in dem elektrolytischen Apparate keine Membrane angebracht ist.

Die Herstellung von Aluminium-Zinn-Legierungen nach den Verfahren von V. J. Ch. Roque,[1]) H. C. Bull & Co. und H. C. Bull,[2]) sowie nach R. Falk[3]) ist in einem späteren Abschnitte dieses Bandes[4]) beschrieben.

Zum Niederschlagen von Bronze will W. E. Newton[5]) eine Lösung von Kupfer- und Zinnoxydul-Kaliumtartrat

[1]) E. P. 2725 vom 18. 9. 1869. — [2]) E. P. 10.199 A. vom 21. 7 1887. — [3]) D. P. 47.457 vom 4. 12. 1887. — [4]) Bei Aluminium. — [5]) E. P. 1777 vom 29. 7. 1853.

Digitized by Google

oder der Doppeltartrate von Kupfer, Zink und Zinn oder von Kupferkaliumcyanid, Kaliumzinkat und Kaliumstannat benutzen.

Legierungen des Zinns mit Kupfer und Zink erhält J. Corduan[1]) aus der Lösung von Zinnchlorid in für Zink heiß gesättigter Kaliumcyanidlauge unter Zusatz von Kupfer- oder Zinkoxyd.

Zur Erzeugung eines weißen, silberähnlichen, leicht polierbaren Überzuges auf Messing, Neusilber, Nickel, Kupfer und nach vorheriger Verkupferung auf Eisen und Stahl verwendet Th. H. Blake[2]) ein Bad aus Kaliumcyanid, Ammoniak vom spec. Gew. 0.880, Silbernitrat, Zinnsalz oder -salzen und Kaliumcarbonat. Zwei Anoden werden gebraucht, von denen die aus Zinn groß, die aus Silber kleiner ist. P. de Villiers[3]) stellt den Elektrolyten aus Weinsäure, Zinnchlorid und Silberchlorid (oder -nitrat) in der Lösung in Natriumhyposulfit her.

W. A. Thoms und W. H. Burgum[4]) beschreiben die galvanostegische Erzeugung einer Legierung von Zinn mit den Platinmetallen, über die später[5]) noch zu berichten ist.

---

[1]) E. P. 1385 vom 6. 6. 1860. — [2]) E. P. 529 vom 11. 2. 1879. — [3]) E. P. 5749 und 5750 vom 31. 12. 1881. — [4]) E. P. 7853 vom 20. 4. 1894. — [5]) Vgl. Bd. 2.

Digitized by Google

3. Wismuth.

Geschmolzenes Wismuthtrioxyd konnte Burckhard[1]) durch den Strom von 12 Bunsen-Elementen zwischen Kupferelektroden leicht zersetzen. Bei Anwendung von Platin wird die Kathode schnell corrodiert durch Bildung einer leicht schmelzbaren Platinlegierung. Wismuthsulfid wird nach A. Mourlot[2]) durch einen Strom von 300 *A.* und 50 *V.* vollständig entschwefelt. Neben Lösungen gebraucht J. St. Williams[3]) die festen Oxyde und Salze[4]) zum Niederschlagen des Wismuths. Sie werden zu Elektroden geformt und dann durch den elektrischen Strom verflüchtigt und dabei zu gleicher Zeit elektrolysiert. W. Borchers[5]) scheidet Wismuth vom Blei durch einen elektrolytischen Treibprocess.

A. Bertrand[6]) erhält Wismuth aus einer mit Salzsäure versetzten kalten Lösung von Wismuthtrichlorid-Ammoniumchlorid. Aus Doppeljodidlösungen gefälltes Wismuth hält nach G. Gore[7]) hartnäckig Jod fest. Wismuthnitratlösung, die durch Salpetersäurezusatz gerade geklärt ist, gibt nach G. Gore mit schwachen Strömen einen stark glänzenden Wismuthniederschlag, der zuweilen explosiv[8]) ist.

---

[1]) T. 530. — [2]) Compt. rend. (1897) 124, 768. — [3]) E. P. 560 vom 4. 2. 1882. — [4]) Vgl. a. beim Aluminium, Zinn und Antimon. — [5]) Z. Elektroch. (1894) 1, 13; nähere Angaben folgen in Bd. 3 unter »Blei«. — [6]) Compt. rend. (1876) 83, 854. — [7]) Phil. Mag. (1855) [4] 9, 73; (1858) 16, 441; Pogg. Ann. 95, 173; 103, 486. — [8]) Vgl. S. 1.

Digitized by Google

Durch die Einwirkung eines Inductionsfunkens hat Becquerel Wismuth aus Lösungen abgeschieden.

Das später [1]) beschriebene Verfahren von C. Höpfner [2]) zur Zinkgewinnung kann auch für die Darstellung von Wismuth benutzt werden. Es ist [3]) in einer Anlage in Gießen schon seit 10 Jahren in Gebrauch.

Compacte, glänzende und polierbare Überzüge von Wismuth erhält A. Classen, [4]) wenn er folgendes Bad anwendet. Die Lösung des Chlorids oder Sulfats wird mit so viel Kaliumoxalat versetzt, dass das Doppelsalz entsteht. In der erhitzten Lauge löst man überschüssiges Ammoniumoxalat und etwas Natriumcarbonat. Das Verfahren ist auch auf viele andere Metalle [5]) anwendbar.

Zur Raffination gebrauchen B. Zahorski, F. Hurter und J. Brock [6]) Rohwismuth als Anode gegenüber Kathoden aus Kohle, Platin, reinem Wismuth etc. in Salpetersäure oder salpetersäurehaltiger Flüssigkeit als Elektrolyt. $D_{A,\ qdm} = 1{,}5\ A$. Das Wismuth scheidet sich als feines schwarzes Pulver ab, das von den Kathoden abgeschüttelt, mit der Flüssigkeit abgezogen und durch Waschen von Bleinitrat (Verunreinigung) befreit wird. Der Elektrolyt circuliert schnell durch eine Reihe von in Serien geschalteten Behältern. Die Anoden können von Musselin-Beuteln umhüllt sein.

Wismuth wird elektrolytisch in Deutschland von der Norddeutschen Affinerie in Hamburg gewonnen.

---

[1]) Siehe Bd. 3. — [2]) F. P. 17.745 vom 23. 9. 1895. — [3]) Elektrot. Z. (1898) 19, 732. — [4]) D P. 17.864 vom 25. 10. 1881; E. P. 4947 vom 11. 11. 1881. — [5]) Vgl. u. a. S. 13 u. 39. — [6]) E. P. 22.251 vom 21. 11. 1895; L'Él. (1897) 13, 192; Eng. Min. J. (1897) 64, 251.

Digitized by Google

4. Beryllium.

W. Borchers[1]) stellt aus dem Beryll eine Chloridlösung her,[2]) verdampft sie unter Zusatz von Alkali- oder Erdalkalichloriden, ausgenommen Magnesium- und Calciumchlorid, zur Trockne, unter Beifügung von etwas Salmiak, um Oxydbildung zu verhüten. Dann elektrolysiert er. Die Schmelzgefäße müssen aus gutem Schmiedeeisen sein, und der Schmelzpunkt des Metalls darf während der Elektrolyse nur eben erreicht werden, da sonst Eisenlegierungen entstehen. Ein für diesen Process geeigneter Apparat ist an anderer Stelle[3]) beschrieben. A. Feldmann[4]) setzt der Chloridschmelze das Oxyd eines elektropositiveren Metalls zu. H. N. Warren[5]) elektrolysiert das Bromid mit 8 *A.* und 12 *V.*

Krystallisiertes Beryllium erhält P. Lebeau[6]) durch Elektrolyse der geschmolzenen Alkalidoppelfluoride. Am besten eignet sich das bei dunkler Rothglut schmelzende und gut leitende Salz *BeF, NaF.* Man kann unter Verwendung eines Nickeltiegels als Kathode und eines Stabes aus Graphitkohle als Anode mit einem Strom von 6 bis 7 *A.* und 35 bis 40 *V.* arbeiten. Das erhaltene Pulver besteht aus unregelmäßigen, von Eisen und Nickel freien Krystallen. Arbeitet man in Kohlentiegeln, die geschmolzenes anderes Metall enthalten,

[1]) Z. Elektroch. (1895) 2, 40. — [2]) B. 38. — [3]) Siehe S. 76. — [4]) E. P. 9783 vom 5. 7. 1888; Näheres siehe bei Aluminium. — [5]) Chem. N. (1895) 72, 311. — [6]) Compt. rend. (1898) 126, 744.

Digitized by Google

so kann man Legierungen gewinnen. Das reine Berylliumfluorid ist wie die anderen Halogenverbindungen dieses Metalles ein Nichtleiter, so dass Warren bei seiner Elektrolyse des Fluorids ein unreines Präparat verwendet haben muss.

Die Ausarbeitung technischer Methoden zur elektrolytischen Darstellung von Beryllium und Berylliumlegierungen hat sich besonders L. Liebmann angelegen sein lassen.

Seine erste[1]) Erfindung beruht auf der von ihm gemachten Beobachtung, dass, wenn bei der P. Lebeau'schen Darstellung[2]) des Berylliumcarbids aus Berylliumoxyd und Zuckerkohle ein Metall oder ein Metalloxyd zugegen ist, man neben dem Carbid auch die Legierung des betreffenden Metalles erhält, und zwar wird dabei die ganze Menge des letzteren in die Legierung übergeführt. Man verfährt vortheilhaft wie folgt: Das Metall, das man mit Beryllium legieren will (z. B. Kupfer), wird am besten in Form von Drähten oder Drehspänen in entsprechender Menge mit einem feinen Gemisch von 100 Th. Beryllerde (oder sonst einer Sauerstoffverbindung des Berylliums) und 50 Th. Kohle in einen Tiegel gebracht und in diesem gegebenen Falles unter Zuhilfenahme eines elektrischen Lichtbogens stärkster Weißglühhitze solange unterworfen, bis die Entwicklung von Kohlenoxydgas nachlässt. Die Legierung entsteht sofort und scheidet sich in vorzüglicher Reinheit als Regulus ab. Von dem sich gleichzeitig bildenden Carbid, das sich etwa angesetzt hat, lässt sie sich leicht sondern. Ein continuierlicher Betrieb wird dadurch ermöglicht, dass die gebildete Legierung durch eine nahe am Boden des Tiegels angebrachte seitliche Öffnung zeitweise abgestochen und frische Chargen zugegeben werden. Es ist nicht erforderlich, das Metall, mit dem sich das Beryllium legieren soll, als solches zuzusetzen. Man

[1]) D. P. 94.507 vom 22. 9. 1896. — [2]) Compt. rend. (1895) 121, 426.

Digitized by Google

erhält auch sehr gute, unter Umständen sogar noch bessere Resultate, wenn man es während des Processes gleichzeitig mit dem Beryllium durch ein geeignetes Verfahren aus seinen Verbindungen reduciert, so dass beide Metalle gewissermaßen im nascierenden Zustande aufeinander treffen.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von Beryllium in Form seiner Legierungen, darin bestehend, dass man eine natürliche oder künstliche Sauerstoffverbindung desselben in Gegenwart eines Reductionsmittels (Kohle) und des Metalles, dessen Berylliumlegierung man erhalten will, der Weißglühhitze aussetzt. 2. Eine Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1., darin bestehend, dass man das mit dem Beryllium zu legierende Metall während der Operation gleichzeitig mit dem Beryllium aus einer seiner Verbindungen reduciert.

Ganz ebenso hat P. Lebeau[1]) Berylliumlegierungen hergestellt. Die mit 10% Beryllium sind blassgelb, fast weiß; die mit 5% gelber; sie lassen sich leicht feilen und polieren und in der Wärme und Kälte hämmern. Eine Legierung von Kupfer mit 1,32% Beryllium ist goldgelb und sehr hell klingend; sie lässt sich leicht feilen und kann geschmiedet werden. Auch mit schwer schmelzbaren Metallen, wie Chrom, Molybdän und Wolfram, lassen sich Legierungen erhalten.

Weiter hat L. Liebmann[2]) gefunden, dass die Fluorverbindungen imstande sind, die Kieselsäure aus den Berylliummineralien abzuspalten und dadurch das Beryllium reducierbar zu machen. Sauerstoffhaltige Berylliummineralien werden, mit einer bestimmten Menge Fluorcalcium (Flussspat) in pulverförmigem Zustande gut vermischt, vortheilhaft unter Zugabe von als Flussmittel wirkenden Halogenverbindungen der Alkalien, bezw. der alkalischen Erden, der Wirkung der feuerflüssigen Elektrolyse ausgesetzt. Als Elektrodenmaterial wählt man Kohle, doch ist es unter

[1]) Acad. des sciences vom 27. 12. 1897; Chem.-Z. (1898) 22, 17; vgl. a. Eclair. él. (1898) 14, 121. — [2]) D. P. 101.326 vom 9. 2. 1898; E. P. 3497 vom 11. 2. 1898; F. P. 276.873 vom 12. 4. 1898.

Digitized by Google

Umständen vortheilhaft, Metalle (Kupfer, Eisen etc. oder Beryllium selbst) zu verwenden. In dem feuerflüssigen Elektrolyt löst das Fluorcalcium die Kieselsäure aus den Berylliummineralien und bildet Kalk-, bezw. Kalk-, Thon-, Erdesilicate neben intermediär entstehendem Kieselfluorcalcium, das sich sofort weiter zersetzt. Die von ihrer Kieselsäure befreite Beryllerde wird hierauf durch den elektrischen Strom weiter gespalten, und das frei gewordene Beryllium setzt sich auf der Kathode ab, von der es später abgenommen, bezw. abgestochen wird, während die Thonerde mit dem Kalksilicat eine Art leicht schmelzenden Kalkfeldspats bildet. Ein anderer Weg ist der folgende: Man setzt ein Gemisch von sauerstoffhaltigen Berylliummineralien mit Fluorverbindungen unter Zusatz von so viel Kohle (oder anderen Reductionsmitteln), als nöthig ist, um allen Sauerstoff an das Reductionsmittel zu binden, der Wirkung der Weißglut, bezw. der durch den elektrischen Strom erzeugten Hitze aus. Vortheilhaft fügt man dem Gemische noch Halogenverbindungen der Alkalien, bezw. der alkalischen Erden zu. Alles Silicium der Kieselsäure geht als Siliciumfluorid weg, der Sauerstoff der Kieselsäure sowohl als auch der der Beryllerde entweicht an Kohlenstoff gebunden, während das Beryllium im metallischen Zustande, bezw. als Carbid zusammenschmilzt. Die beschriebenen Verfahren finden auch auf diejenigen Berylliummineralien Anwendung, die wie das Chrysoberyll anstatt des Siliciums Thonerde enthalten. Bei der Verwendung von Kohle als Reductionsmittel bildet sich in erster Linie Berylliumcarbid. Dieses wird in der Weise umgesetzt, dass man entweder reine Beryllerde oder Kalk zutreten lässt.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung des Berylliummetalles aus seinen Mineralien, darin bestehend, dass man letztere in Gegenwart einer Fluorverbindung reduciert. 2. Eine Ausführungsform des

Digitized by Google

Verfahrens nach Anspruch 1., darin bestehend, dass man sauerstoffhaltige Berylliumverbindungen, insbesondere Beryllerde und Chrysoberyll, in Gemeinschaft mit Fluorverbindungen und vortheilhaft Halogenverbindungen der Alkalien oder Erdalkalien, der Weißglut, bezw. der durch den elektrischen Strom erzeugten Hitze aussetzt, gegebenenfalls unter Zerlegung des sich bildenden Berylliumcarbids durch geeignete Oxyde. 3. Eine weitere Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1., darin bestehend, dass man ein Gemisch von sauerstoffhaltigen Berylliumverbindungen und Fluorverbindungen in Gegenwart eines Reductionsmittels vortheilhaft unter Zusatz von Halogenverbindungen der Alkalien oder Erdalkalien der Weißglut, bezw. der durch den elektrischen Strom erzeugten Hitze aussetzt, unter Zerlegung des sich bildenden Berylliumcarbids durch reine Beryllerde, Kalkerde oder ein Gemisch beider Oxyde.

Schließlich kann man nach demselben Erfinder[1]) auch vortheilhaft Berylliumlegierungen erhalten, wenn man berylliumhaltige Verbindungen, bezw. Mineralien in Gegenwart von Fluorverbindungen und Metallen (Kupfer, Silber, Zink etc.) bezw. Metallverbindungen, aus denen gleichzeitig das Metall befreit wird (Oxyden etc.), der Wirkung des elektrischen Stromes aussetzt. Durch stetige Zugabe berylliumhaltiger Stoffe lassen sich die Legierungen beliebig hoch anreichern, ja es ist sogar auf diese Weise möglich, zu reinem Beryllium zu gelangen, vorausgesetzt, dass man bei continuierlichem Betrieb nach und nach die gebildeten Berylliumlegierungen absticht.

Patentanspruch: Eine Ausführungsart des Verfahrens zur Darstellung von Berylliummetall nach Patent Nr. 101.326, dadurch gekennzeichnet, dass man durch Zugabe anderer Metalle oder ihrer reducierbaren Verbindungen nach dem Verfahren des Hauptpatentes zunächst eine Berylliumlegierung und durch fortgesetzte Anreicherung unter Entfernung der gebildeten Legierung das reine Metall darstellt.

Aus Berylliumoxyd, das sich in einer Bariumoxyd enthaltenden Schmelze von Bariumchlorid befindet, will R. Grätzel von Grätz[2]) Beryllium elektrolytisch gewinnen.

[1]) D. P. 104.632 vom 1. 12. 1898; Zus. z. D. P. 101.326. — [2]) D. P. 58.600 vom 22. 4. 1890; Näheres siehe S. 79.

Digitized by Google

5. Magnesium.

Das einzige der natürlich vorkommenden Salze des Magnesiums, das für die elektrolytische Gewinnung des Metalles Verwendung findet, ist der Carnallit $Mg\,Cl_2 . K\,Cl . 6\,H_2\,O$, der geglüht und geschmolzen wird.[1]) Er muss frei von Magnesiumsulfat oder Kieserit sein, da sonst nach Reinhardt[2]) Explosionen eintreten können und nach F. Oettel[3]) aus dem Sulfat durch das Metall Magnesia reduciert wird, von der die ausgeschiedenen Metallkügelchen überzogen werden.

Die Methoden zur Darstellung des Magnesiums beruhen, so weit sie hüttenmännisch wichtig sind, alle auf der Elektrolyse aus dem Schmelzflusse. Wässerige Lösungen kommen nur als Elektrolyte für das Überziehen anderer Metalle mit Magnesium und besonders mit Legierungen dieses Metalls in Betracht.

a) Gewinnung aus dem Schmelzfluss.[4])

Zuerst stellte R. Bunsen[5]) das Magnesium elektrolytisch aus dem geschmolzenen Magnesiumchlorid dar. Dieses befand sich in einem 9 *cm* hohen und 5 *cm* weiten Porzellantiegel (Fig. 6 *a*), in den bis zur Hälfte ein Stück des Tiegeldeckels als Diaphragma eingesetzt war. Der Tiegel war mit einem

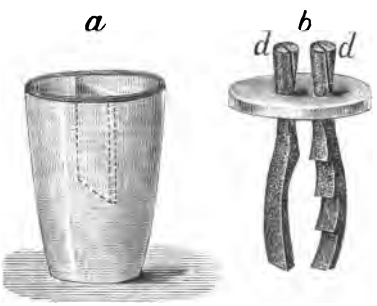
[1]) Dingl. (1863) 170, 115. — [2]) Dingl. (1865) 176, 141. — [3]) Z. Elektroch. (1895) 2, 394. — [4]) Vgl. a. Ind. électroch. (1898) 2, 53. — [5]) Ann. (1852) 82, 137.

Digitized by Google

doppeltdurchbohrten Deckel aus Ziegel (Fig. 6 *b*) bedeckt, durch den die beiden Elektroden aus Bunsen'scher Kohle gingen, und in dem sie durch zwei Kohlenkeile *d d* befestigt waren. Zwischen diese wurden auch die Stromzuleitungen geklemmt. Damit das Metall nicht an die Oberfläche der Schmelze steigen und dort verbrennen konnte, war die eine Seite der Kathode concav gestaltet und mit sägeförmigen Einschnitten versehen, in denen der Metallregulus haften blieb. Als Stromquelle dienten 10 Bunsen-Elemente.

F. Oettel[1]) macht darauf aufmerksam, dass feuchte Feuergase von der Schmelze ferngehalten werden müssen, da sie sonst trübe wird und dichte Nebel von Salzsäure ausstößt, während an der Kathode Flämmchen von Wasserstoff aufblitzen, und wenig oder kein Metall erhalten wird. Bei niederer Schmelztemperatur scheint sich ein Hydroxychlorid, *Mg O H Cl*, zu bilden, auf das metallisches Magnesium unter Wasserstoffentwicklung einwirkt. In Rothglut entweicht das Wasser vollständig, es scheidet sich aber aus dem Hydroxychlorid an der Kathode Magnesia ab. Die bei Fernhaltung von Wasserdampf entstehenden geringen Mengen von Magnesia können durch Flussspat in die Schlacke übergeführt werden. Ein guter Laboratoriumsapparat, bei dem die erwähnten Erfordernisse berücksichtigt worden sind, ist folgender. Ein Porzellantiegel wird durch eine Scheidewand aus dünner Asbestpappe getheilt, die, mit Ausnahme

Fig. 6 *a* und 6 *b*.



[1]) Z. Elektroch. (1895) 2, 394.

Digitized by Google

des oberen Theiles im Niveau der Schmelze, durchlöchert ist. Auf den Tiegel wird ein 6 *cm* hoher Cylinder aus Asbestpappe aufgesetzt. Als Kathode dient ein 15—20 *mm* breiter Streifen Schwarzblech, als Anode Dochtkohle. Man arbeitet mit 3—4 Accumulatoren bei schwacher Rothglut. Sollten die Magnesiumkugeln Neigung zum Ablösen von der Kathode haben, so gibt man eine Messerspitze Flussspat in die Kathodenkammer. Nach Beendigung des Versuches zieht man Anode und Scheidewand heraus und rührt mit der Kohle etwas Flussspat zur Vereinigung der Metallmasse ein. Stromausbeute 90—95 %.

Da das Magnesiumchlorid schwierig wasserfrei zu erhalten ist, schlug Matthiessen[1]) vor, es durch sein Doppelsalz mit Ammoniumchlorid zu ersetzen. Damit war der Weg zu dem jetzt allein technisch verwendeten Elektrolyten gezeigt. Diesen, nämlich das Kaliumchloriddoppelsalz, wandte schon Sonstadt[2]) an, während G. Gore und Woehler Magnesiumnatriumchlorid elektrolysierten.

Ehe näher auf die technische Gewinnung des Magnesiums eingegangen wird, seien einige Laboratoriumsapparate erwähnt, die theilweise manchen beachtenswerten Gedanken enthalten.

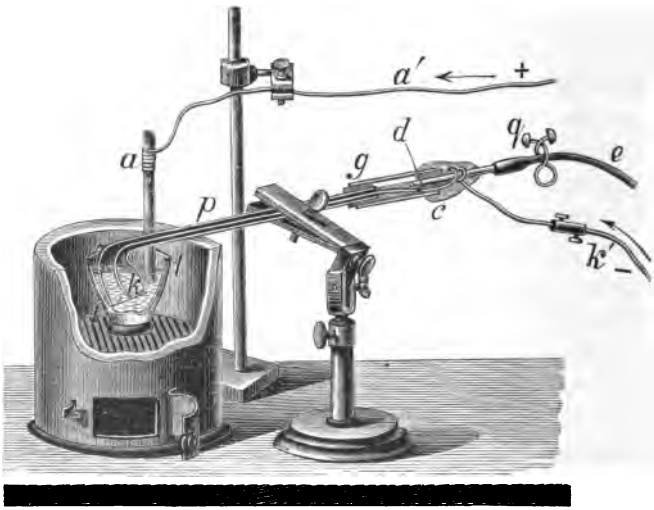
Sehr primitiv arbeitet E. F. von Gorup-Besanez.[3]) Er schmilzt Magnesiumkaliumchlorid in einem Thonpfeifenkopfe und elektrolysiert zwischen einer durch dessen Rohr eingeführten Stricknadel und einer in den Kopf tauchenden Koksspitze. Das meiste Magnesium verbrennt. Besser ist schon der Apparat, den F. Hiller[4]) hauptsächlich für die Elektrolyse von Lithium- und Strontiumchlorid vorschlug. Er umgibt den als Kathode dienenden Eisendraht *k*

[1]) J. Chem. Soc. (1856) 8, 107. — [2]) Ann. Chim. Phys. (1863 [3] 67, 347. — [3]) Lehrb. anorg. Chem. 4. Aufl. (1871) 517. — [4]) Lehrb. Chem. Leipzig, 1863.

Digitized by Google

(Fig. 7), der mit seinem einen Ende in den Porzellantiegel *t* taucht, mit einer Thonpfeife *p*. Der Draht, der durch den die Glasröhre *g* verschließenden Kork *c* geht und um die Glasröhre *d* gewunden ist, wird so gedreht, dass sich sein Ende genau in der Mitte des Pfeifenkopfes befindet und dann bei *c* durch Gipsbrei in seiner Stellung gehalten wird. Ehe

Fig. 7.



man mit der Elektrolyse beginnt, leitet man von *e* aus einen Strom trockenen Wasserstoffs durch die Röhren und die Pfeife, taucht den Kopf der letzteren in das geschmolzene Chlorid, löst, wenn alle Luft verdrängt ist, die Verbindung mit dem Entwicklungsapparat, taucht den Kopf noch weiter ein und schließt den Schlauch durch den Quetschhahn *q*. Die Anode *a* aus Gaskohle ist an einem Eisendrahte *a'* befestigt. Die innere Fläche des Pfeifenkopfes wird mit einem dicken Brei aus Graphit und der verdünnten Metall-

Digitized by Google

chloridlösung überzogen. Man lässt an der Luft trocknen und glüht dann.

Troost[1]) zersetzte Metallchloride (hauptsächlich Lithiumchlorid) in einem 12 *cm* hohen und oben 5 *cm* weiten gusseisernen Tiegel *T* (Fig. 8). Durch den luftdicht

Fig. 8.

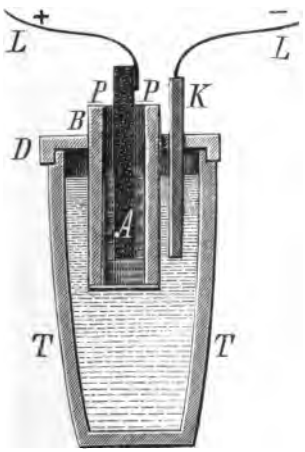


Fig. 9.

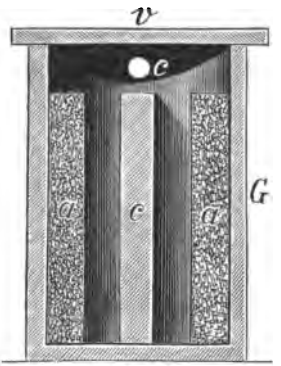


Fig. 10.

schließenden Deckel *D* geht die 5 *mm* starke Kathode *K* und ein 31 *mm* weites Blechrohr *B*. Dieses ist mit einem Porzellanrohr *p* ausgekleidet und umschließt die Anode *A*. Er machte auch[2]) das Gefäß zur Kathode und stellte das die Anode umgebende Rohr, das am Boden offen war, aus nichtleitendem feuerfesten Material her.

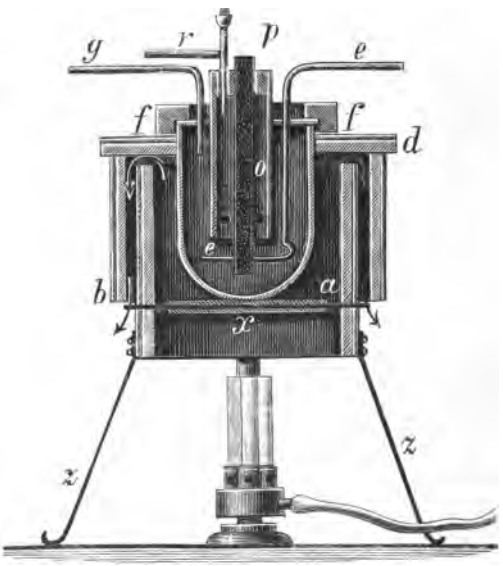
Einen Apparat (Fig. 9), der trotz der Einleitung von

[1]) Ann. Chim. Phys. (1857) 51, 112. — [2]) Ann. Chim. Phys. (1855) 43, 921.

Digitized by Google

reducierendem Gas bei *c* das aufsteigende Metall nicht vor der Wiedervereinigung mit dem Chlor schützt, beschreibt F. Fischer.[1]) Er besteht aus einem durch Deckel *v* geschlossenen langen Gefäße *G* aus Graphit oder Magnesia, das die Kathode *c* und die halbrunden Anoden *a* enthält. Zwischen diesen fließt der geschmolzene Carnallit *n* (Fig. 10) dem

Fig. 11.



Gasstrome *s* entgegen. Zur Erzielung eines ununterbrochenen Betriebs fließt das Salz durch Porzellanrohre *z*, die hintereinander in einem gemeinschaftlichen Ofen liegen. Besser, aber auch nur zu Vorlesungsversuchen geeignet, ist[2]) folgender Apparat (Fig. 11). Ein Porzellantiegel, der durch eine Öffnung des unten mit Asbest bekleideten Deckels *d* geht und auf einem mit Thonröhren umgebenen dicken Eisendrahte *x*

[1]) Dingl. (1882) 246, 27. — [2]) Wagn. Jahr. (1884) 30, 1317.

ruht, wird gleichmäßig von den heißen Flammengasen umspült. Dazu werden sie in die Pfeilrichtung gezwungen durch zwei 13 und 17 *cm* weite, innen mit Asbest belegte Ringe aus Eisenblech *a* und *b*, die unten durch drei starke Drähte verbunden sind und auf drei Füßen *z* ruhen. Nach Schmelzung des Doppelsalzes wird eine runde Asbestplatte durch einen schweren gusseisernen Ring *f* fest auf den Tiegelrand gedrückt. Das seitlich durchlöcherte Thonrohr *o* nimmt die positive Kohle und das mit Ansatz *r* versehene Chlorabführungsrohr auf. Die Kathode bildet ein 5 *mm* dicker unten ringförmig gebogener Eisendraht *e* oder eine Kohlenplatte, von der sich das Magnesium leichter löst als von ersterem. Durch Chlorcalcium getrocknetes reducierendes oder indifferentes Gas (Leuchtgas) wird langsam durch *g* eingeleitet. In zwei hintereinander geschalteten Tiegeln wurden mit 44—50 *A.* und 9—10 *V.* stündlich bis 10 *g* Magnesium ausgeschieden.

Im allgemeinen wenig glücklich construiert sind folgende, meist für die Fabrikation von Leichtmetallen im allgemeinen vorgeschlagene Apparate, die auch häufig Anlehnungen an ältere Vorschläge zeigen.

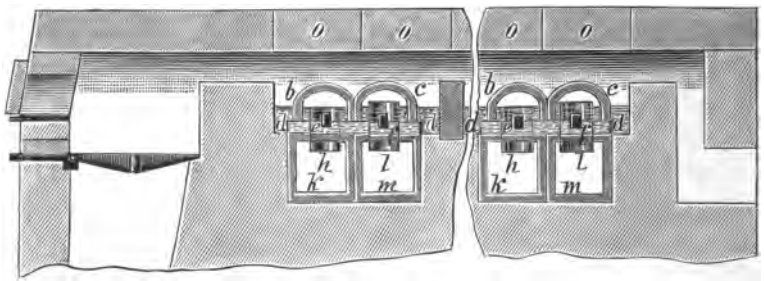
J. Omholt und die chemische Fabrik Gössnitz, Böttiger & Seidler[1]) wollen einen continuierlichen Betrieb erreichen, wie aus den Fig. 12 und 13 ersichtlich ist, durch passende Anordnung von horizontal gelagerten, sogenannten Halbretorten in einem Flamm- oder auch Muffelofen, ferner durch geeignete Verbindung dieser Halbretorten mit zweckmäßigen Vorlagen, sowie durch Abführen der in den Halbretorten abgeschiedenen Leichtmetalle in geschmolzenem oder gasförmigem Zustande in die Vorlagen,

[1]) D. P. 34.728 vom 6. 6. 1885; E. P. 7510 vom 19. 6. 1885; Ö. P. vom 3. 3. 1887; A. P. 382.183.

Digitized by Google

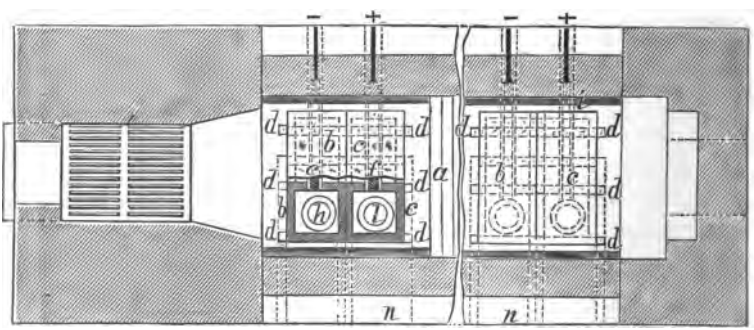
ohne die Wirkung des elektrischen Stromes zu unterbrechen. Die in den Vorlagen angesammelten Metalle werden von Zeit zu Zeit in heißem Zustande herausgeschafft und unter

Fig. 12.



Abschluss der Luft erkalten gelassen. Der in Fig. 12 im Längsschnitt dargestellte Apparat besteht im wesentlichen aus einem Flammofen, dessen Herd durch Scheidewände *a a*

Fig. 13.

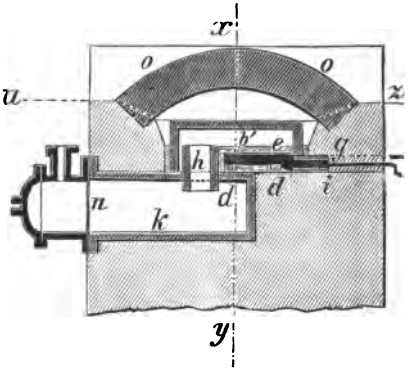


in voneinander isolierte Abtheilungen getheilt ist. In jeder dieser Abtheilungen sind je zwei Halbretorten *b* und *c* horizontal und parallel derartig auf Unterlagen *d d* aus feuerfestem Material nebeneinander gestellt, dass die Halbretorten durch einen geringen Zwischenraum von der Sohle

Digitized by Google

des Herdes getrennt sind. Die mit *b b* bezeichneten Halbretorten dienen zur Aufnahme der negativen Elektroden *e e*, die Halbretorten *c c* dagegen enthalten die positiven Elektroden *f f*. Die zu zersetzende Halogenverbindung befindet sich auf dem Herd des Flammofens in geschmolzenem Zustande, und zwar in solcher Höhe, dass die in den Halbretorten gelagerten Elektroden vollständig davon bedeckt sind. Das an den negativen Elektroden sich abscheidende Metall, sowie das an den positiven Elektroden frei werdende Halogen sammeln sich im Innern der Halbretorten an und sind durch den durch das Eintauchen der Halbretorten in die Schmelze gebildeten hydraulischen Verschluss von den Feuergasen abgeschlossen. Die Halbretorten werden aus feuerfestem, nicht leitendem Stoffe hergestellt und zweckmäßig im Innern mit einem Futter aus kohlenstoffhaltigem Material versehen. Die Elektroden bestehen aus Kohle oder widerstandsfähigem Metall. Sie liegen in den Halbretorten in der Längsrichtung derselben, wie in der Zeichnung angedeutet, sind an der einen Seite in das Mauerwerk des Ofens hineingeführt, wie bei *g* in Fig. 14, und dort mit den Leitungsdrähten für den elektrischen Strom verbunden. Damit sich außerhalb der Halbretorten an den Elektroden kein Metall, bezw. Halogen abscheiden kann, sind die zwischen den Stirnwänden der Halbretorten und dem Mauerwerk befindlichen kurzen Stellen der Elektroden durch eine Chamotteumkleidung *k* isoliert. Durch diese Construction wird erreicht, dass das

Fig. 14.



Digitized by Google

Auswechseln gesprungener Halbretorten bewerkstelligt werden kann, ohne die Elektroden zu beschädigen oder deren Lage zu verändern. Die Halbretorten *b b* sind mit den Vorlagen *k k* aus feuerfestem Material durch je ein kurzes, am besten vertical gestelltes, möglichst weites Rohrstück *h h* verbunden, das zweckmäßig aus kohlenstoffhaltigem Material zu bestehen hat. Der obere Rand der Röhre *h h* bestimmt das Niveau der Schmelze in jeder Herdabtheilung. Das an den Elektroden *e e* sich abscheidende Metall sammelt sich unter den Halbretorten *b b* auf der Oberfläche der Schmelze an und gelangt von hier aus entweder in geschmolzenem oder gasförmigem Zustande durch die Rohre *h h* in die Vorlagen *k k*, wo es sich in untergestellten Gefäßen ansammelt. Die Vorlagen *k k* sind ähnlich wie die Retorten zur Leuchtgasdarstellung bei *n* mit eisernen Mundstücken verschlossen, nach deren Öffnen die untergestellten und mit Metall gefüllten Gefäße herausgeschafft und durch andere ersetzt werden können. Letztere werden möglichst rasch aus den Vorlagen herausgezogen und unter Abschluss der Luft, bezw. in einer indifferenten Atmosphäre erkalten gelassen. In die Vorlagen *k* wird indifferentes Gas eingeleitet, um den Zutritt der Luft vollständig auszuschließen. Die Ableitung des in den Halbretorten *c c* entstehenden Halogens geschieht in ähnlicher Weise wie die eben beschriebene Abführung des Metalls durch kurze Rohrstücke *l l*, deren oberer Rand jedoch ein Geringes über das Niveau der Schmelze hinausragt, um ein Überfließen der letzteren in die Vorlagen *m m* zu vermeiden. Aus den Vorlagen *m m* wird das Halogen durch eine Rohrleitung entfernt. Die zu zersetzende Halogenverbindung kann den einzelnen Herdabtheilungen entweder continuierlich oder periodisch und zwar sowohl in festem als auch in flüssigem Zustande zugeführt werden. Um eine Verunreinigung der Schmelze durch Flugasche etc. zu vermeiden, kann man

Digitized by Google

den Ofen auch als Muffel, bezw. Muffelofen construieren. Auch ist die Anwendung einer Gasfeuerung vortheilhaft. Zwecks rascherer Auswechselung abgenutzter, beziehungsweise gesprungener Halbretorten kann das Ofengewölbe zweckmäßig aus abnehmbaren Chamottefaçonstücken *o o* hergestellt werden.

Patentansprüche: 1. Zur continuierlichen Darstellung von Leichtmetallen auf elektrolytischem Wege aus den geschmolzenen Halogenverbindungen die Anwendung von unten offenen, am zweckmäßigsten innen mit kohlenstoffhaltigem Material ausgefütterten Gefäßen *b c* . . . ., deren innerer Raum durch die Schmelze hydraulisch abgeschlossen ist, und unter welchen mehr oder weniger horizontal gelagerte, überall von der Schmelze bedeckte Elektroden *e f* . . . angebracht sind. 2. Ableitung der elektrolytisch abgeschiedenen Leichtmetalle in feuerflüssigem oder gasförmigem Zustande aus den Gefäßen *b b* . . . *c* . . . in auswechselbare Sammelgefäße. 3. Erkaltenlassen der ausgewechselten Sammelgefäße außerhalb des Zersetzungsapparates in einer indifferenten Atmosphäre.

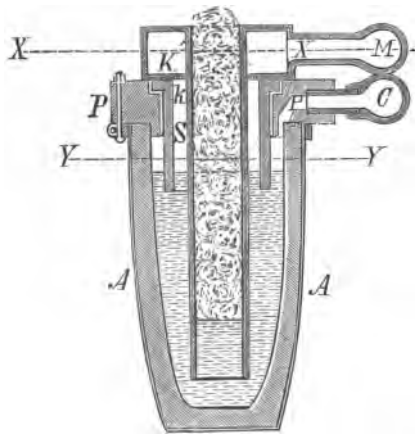
Der Apparat von F. Hornung und F. W. Kasemeyer[1]) ist so eingerichtet, dass er continuierliche Arbeit gestattet, womit Maximalleistung bei minimalem Stromaufwand verbunden sein soll. Zu diesem Zweck wird in die gleichzeitig auch als Schmelztiegel functionierende, gefäßartige Anode eine Kathode eingehängt, die einen unten und oben offenen, röhrenartigen Hohlkörper bildet. Der zwischen beiden Elektroden bestehende Zwischenraum wird am oberen Ende des Apparates dicht geschlossen gehalten. Das zu zersetzende Chlorid wird in die Anode durch die hohle Kathode eingefüllt und nach Maßgabe der Zersetzung beständig so nachgefüllt, dass letztere während der ganzen Arbeitsdauer beständig mit Chlorid ausgefüllt bleibt. *A* ist die mit äußerem Eisenmantel aus Graphit hergestellte Anode (Fig. 15), die gleichzeitig auch den Schmelztiegel bildet. In

[1]) D. P. 46.334 vom 29. 1. 1888.

Digitized by Google

diese ist unter geeigneter Verfestigung am Rande ein Ringdeckel P aus Porzellan dicht eingesetzt mit einem Canal P, an den sich eine Ableitung C anschließt. In diesen Ringdeckel wird eine Porzellanhülse S eingehängt, die so lang ist, dass sie immer genügend tief in die Schmelze eintaucht. Durch diese Hülse wird die aus Eisen oder anderem passenden Metall hergestellte hohle Kathode in die Anode eingesenkt, so dass zwischen ihr und der Hülse ein Zwischenraum verbleibt. Um das obere Ende der Kathode ist eine Kammer K' gebildet, die sich mit ihrer Unterseite auf den Ringdeckel P und die Hülse S dicht aufsetzt. Diese Kammer ist auf der Oberseite geschlossen, auf der Unterseite dagegen mit zahlreichen Perforationen k versehen, durch die sie mit dem Raum zwischen Hülse und Kathode frei communiciert. Ferner zweigt sich seitlich von der Kammer ein Ableitungsstutzen M ab. Die Länge der Kathode und bezw. der Anode ist so zu bemessen, dass das Gewicht der in ersterer enthaltenen Chloridsäule genügt, um die Schmelze in der Anode auf einem solchen Niveau zu halten, dass jede Communication zwischen den beiden von der Hülse gebildeten Räumen aufgehoben bleibt. Das während der Zersetzung der Schmelze an der Anode sich ausscheidende Chlorgas und die an der Kathode sich ausscheidenden Metalldämpfe werden durch die Hülse voneinander getrennt gehalten,

Fig. 15.



Digitized by Google

und zwingt diese ersteres, den Weg nach der Ableitung *C* und letztere den Weg nach der Ableitung *M* zu nehmen. Im Maße der Zersetzung sinkt aus der Kathode frisches Chlorid nach und wird durch die Nachfüllung von oben continuierlich ersetzt.

Patentanspruch: Die elektrolytische Gewinnung von Alkalimetallen und Magnesium vermittelst einer Zersetzungszelle, welche aus einem, die Anode bildenden Kohlentiegel und einer hohlgestalteten Kathode zusammengesetzt ist, durch welche letztere die Nachfüllung geschieht, um die Schmelze beständig auf derselben Höhe zu erhalten.

Aus dem Hiller'schen Apparat[1]) hervorgegangen zu sein scheint die Polzelle von L. Grabau.[2]) Es werden entluftete, glockenförmige Zellen benutzt, die unten offen, oben geschlossen sind, in das Bad eingetaucht werden, und an deren höchster Stelle der inneren Oberfläche der negative Pol mündet, derart, dass eine Abscheidung des Metalles nur in der Glocke und zwar an ihrem höchsten Punkt stattfindet, die Glocke sich also nach und nach mit Metall füllt, dessen unteres, mit dem Elektrolyt in Berührung befindliches Niveau sich mehr und mehr je nach der Abscheidung des Metalls senkt, bis die Glocke ganz gefüllt ist, worauf man sie gefüllt aus dem Bade nehmen kann, ohne dass der Process unterbrochen zu werden braucht. Die Zelle selbst ist aus siliciumfreiem, feuerfestem, die Elektricität nichtleitendem Material angefertigt. Bedingung für den richtigen Verlauf des Processes ist, dass beim Beginn sämmtliche Luft aus dem Innern der Zelle entfernt und sie ganz mit der Schmelze oder Lösung angefüllt ist. Das Metall scheidet sich dann bei der Elektrolyse am Pol innerhalb der Zelle ab und sammelt sich daselbst, ohne dass es nöthig hat, in der Flüssigkeit selbst in die Höhe zu steigen. Das am Pol sich

[1]) Vgl. S. 59. — [2]) D. P. 41.494 vom 10. 2. 1886.

Digitized by Google

sammelnde flüssige Metall bildet alsdann einen flüssigen Pol, so dass die nur an der Grenzfläche zwischen flüssigem Metall und Schmelze oder Lösung sich abscheidenden Metalltheilchen sofort von der größeren Metallmasse aufgenommen werden, und Verluste durch Zerstreuung oder Nichtvereinigung kleiner Metalltheilchen ganz vermieden werden. Diese Vortheile eines flüssigen Metallpoles lassen es sogar zuweilen räthlich erscheinen, schon vor Beginn der Elektrolyse durch Einführung einer genügenden Menge des darzustellenden oder eines anderen bei der Badtemperatur schmelzenden Metalles in die Zelle von vornherein einen flüssigen Pol zu bilden. Dieses Verfahren ist besonders dann vortheilhaft, wenn bei der Elektrolyse sich an der Kathode feste, den Strom schwächende oder aufhebende Abscheidungen bilden, die sich bei einem flüssigen Pole auch während des Betriebes durch Abstreifen entfernen lassen. Bei Benutzung derartiger Zellen kann das abgeschiedene Metall nicht mit Luft in Berührung kommen, es ist somit vor dem Verbrennen geschützt. Das Metall scheidet sich ferner stets an der Oberfläche des Bades ab und bleibt im Zusammenhange. Die Beschaffenheit des Schmelzgefäßes und dessen Material hat auf das abgeschiedene Metall gar keinen Einfluss. Man hat daher nur für die Zelle ein geeignetes Material zu wählen, das bei der Herstellung von Leichtmetallen z. B. aus Magnesia bestehen kann. Die Zellen können entweder ganz aus solchem Material angefertigt oder nur an ihrer inneren Oberfläche mit ihm ausgefüttert werden. Die mit elektrolytisch abgeschiedenem Metall in beschriebener Weise angefüllten Zellen werden durch einen mit Stiel versehenen Deckel unten geschlossen und dann nach Lösung der den Pol mit der Leitung verbindenden Klemme aus dem Bade genommen. Die Zellen können darauf zur Herausnahme des Metallinhaltes abkühlen;

Digitized by Google

oder man entfernt das Metall in flüssigem Zustande aus der Zelle unter Beobachtung der dem betreffenden Metall zukommenden, vor Oxydation schützenden Behandlung.

Patentanspruch: Polzelle zur elektrolytischen Gewinnung von Leichtmetallen von glockenförmiger Gestalt, welche oben gasdicht geschlossen ist und aus siliciumfreier, feuerfester, die Elektricität nicht leitender, beispielsweise aus Magnesia oder Thonerde ($^1/_3$ bis $^2/_3$ Th.) und einem bis zum Schmelzen oder Sintern erhitzten Gemisch von Kalk und Thonerde oder dergleichen ($^2/_3$ bis $^1/_3$ Th.) zusammengesetzter und gebrannter Masse hergestellter, bezw. mit solcher Masse ausgefütterter Masse besteht, und welche nach Art einer Taucherglocke ganz in das Bad getaucht und entlüftet wird und an deren höchster Stelle der inneren Oberfläche der das Metall abscheidende Pol mündet, derart, dass sich das Metall in der Zelle abscheidet und sammelt.

Um die durch den öfter nothwendig werdenden Ersatz entstehenden Kosten und die Verunreinigung der elektrolytisch gewonnenen Stoffe durch das Zellenmaterial zu vermeiden, werden nach L. Grabau[1]) unzerstörbare, isolierende Überzüge oder Futter auf metallenen Polzellen etc. durch Kühlung erzeugt. Der leitende Gedanke hierbei ist: »das isolierende Futter stets aus demselben Material zu erzeugen, das die zu elektrolysierende Schmelze bildet.« Dieses wird durch Abkühlung der metallenen Zellen u. s. w. bewirkt, wodurch die Schmelze an den kalten Wandungen erstarrt und eine Kruste auf ihnen entsteht. Da geschmolzene Salze die Elektricität gut leiten, erstarrte Salze dagegen nicht, so ist durch die Erzeugung erstarrter Krusten die erforderliche Isolierung erreicht. Dass solche erstarrten Krusten weder durch die Schmelze, aus der sie entstanden sind, noch durch die elektrisch ausgeschiedenen Einzelbestandtheile der Schmelze angegriffen werden können, ist nach chemischen Gesetzen selbstverständlich.

---

[1]) D. P. 45.012 vom 14. 7. 1887; E. P. 9904 (1887).

Digitized by Google

Patentanspruch: Kühlung von Polzellen durch Circulation von Gas oder Flüssigkeit in deren doppelten Wandungen zum Zwecke der Bildung einer erstarrten, unangreifbaren Rinde aus der zu zersetzenden geschmolzenen Substanz.

Auch Case[1]) schützt Boden und Wand einer erhitzten Zelle durch einen Cylinder der geschmolzenen und erstarrten Salzmasse oder eines anderen schwer schmelzbaren Salzes. Auf einfachste Weise erreicht W. Borchers[2]) die Kühlung dadurch, dass er den Tiegel 5—6 *cm* unterhalb des oberen Randes mit einem Flantsche umgibt, der auf dem Rande des Feuerlochs aufliegt. Der freie Zutritt von Luft bewirkt genügende Kühlung des oberen Tiegelstückes, so dass die Bildung saurer Dämpfe, die es corrodieren würden, auf ein Minimum beschränkt wird, und emporkletternde Salze schnell zum Erstarren gebracht werden.

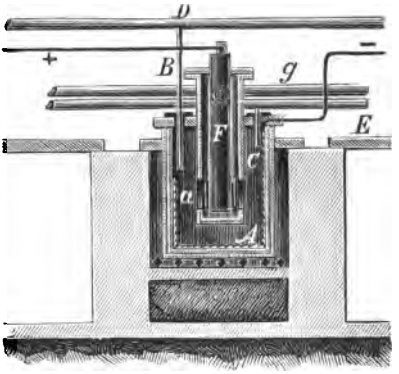
R. Grätzel[3]) beansprucht als Neuerungen an seinen Apparaten zur fabriksmäßigen Darstellung von Erdalkalimetallen auf dem Wege der Elektrolyse aus den betreffenden Chlor- und Fluorverbindungen unter Beihilfe eines reducierenden Gasstromes einestheils die Verwendung der Schmelzgefäße als negative Elektroden, und andererseits die Isolierung beider Elektroden in solcher Weise, dass das an der positiven Elektrode entwickelte Chlor isoliert vom reducierenden Gase abgeführt werden kann. Als Elektricitätsquelle dient eine Dynamomaschine. In einem Ofen (Fig. 16) sind, je nach Stärke der Dynamomaschine, zwei bis fünf Schmelzgefäße *A*, die gleichzeitig auch als Zersetzungsgefäße dienen, hinter oder nebeneinander angeordnet, und zwar jedes in einem besonderen Herde. Die Gefäße *A*, die

[1]) A. P. 503.451 (1891). — [2]) B. 25. — [3]) D. P. 26.962 vom 9. 10. 1883; E. P. 551 vom 3. 1. 1884; vgl. a. E. P. 6414 vom 16. 4. 1884 bei Aluminium.

Digitized by Google

beliebiger Form sein können, am zweckmäßigsten jedoch tiegelförmig gestaltet sind, bestehen aus Metall (für Aluminium aus Kupfer, Eisen, Stahl; für Magnesium insbesondere aus schmiedbarem Gussstahl) und bilden die negative Elektrode. Sie stehen auf einer in der Mitte eines Rostes angebrachten Chamotteplatte. Der Herd wird oben nach dem Einsetzen des Gefäßes durch eine aus zwei Hälften bestehende Chamotteplatte geschlossen. Jedes Schmelzgefäß ist mit einem Deckel aus gleichem Metall bedeckt. Das reducierende Gas gelangt von der gemeinsamen Hauptleitung *D* in das Schmelzgefäß und zurück in die Abtheilung *E*. Um beide Elektroden zu isolieren, und das an *F* entwickelte Chlor sowie das reducierende Gas getrennt von einander zu erhalten, ist die Kohlenelektrode in einem besonderen Gefäß oder Einsatz eingeschlossen und mit ihm durch eine Öffnung im Deckel in das Schmelzgefäß *A* eingehängt. Das Gefäß besteht aus Chamotte, Porzellan oder anderem feuerfesten, die Elektricität nicht leitenden Material und besitzt vortheilhaft cylindrische Form. Es ist oben mittelst eines die Kohlenelektrode durchlassenden Deckels geschlossen und hat unten an der Seite oder am Boden Öffnungen *a* zum ungehinderten Zutritt der Schmelze zur Kohlenelektrode. Das entwickelte Chlor tritt durch die seitlich oben angebrachte Leitung in die allen Tiegeln gemeinsame Chlorableitung *g*. Die Verbindung mehrerer Schmelzgefäße zu einer Batterie erfolgt in der bekannten Weise. Für die Darstellung von Aluminium

Fig. 16.



Digitized by Google

kann der beschriebene Apparat insofern eine Modification erfahren, als das Aluminium sich entweder an der negativen Elektrode niederzuschlagen oder auf dem Boden des Schmelzgefäßes abzulagern pflegt, so dass es vortheilhaft ist, als negative Elektrode nur Einsätze aus Metall und besonders aus Aluminium zu benutzen. Man stellt daher das eigentliche Schmelzgefäß aus Porzellan, Steingut oder ähnlichem feuerfesten Material her und schützt es durch einen äußeren Metallmantel vor der directen Flammenberührung. Man kann auch den Einsatz in ein Schmelzgefäß aus Graphit setzen unter Weglassung des Metallmantels, oder man setzt den Einsatz in ein Gefäß aus anderem Metall, das der angewendeten Hitze zu widerstehen vermag. Behufs Verminderung der elektrischen Spannung innerhalb des Apparates sowie zur Wiederanreicherung des sich erschöpfenden Schmelzbades werden im Einsatz neben der Kohlenelektrode und völlig unabhängig von derselben Platten oder Stangen eingesetzt, die aus einer Mischung äquivalenter Mengen von Thonerde und Kohle für Aluminium, und von Magnesia und Kohle für Magnesium bestehen. Die Kohle verbindet sich mit dem Sauerstoff des Erdoxyds, dessen Metall sich mit dem Chlor verbindet und in die Schmelze tritt.

Patentansprüche: 1. Ein Apparat zur fabriksmäßigen Darstellung der Metalle der Erden aus ihren wasserfreien Chlor- oder Fluorverbindungen, bestehend aus einem geschlossenen und als negative Elektrode dienenden Schmelzgefäße *A* aus Metall mit Ein- und Auslass für reducierendes Gas, in Combination mit dem, die positive Elektrode umgebenden und an den Seiten oder am Boden mit Öffnungen versehenen Gefäße aus nichtleitendem feuerfesten Material zur Isolierung der Elektroden und zur gesonderten Abführung des entwickelten Halogens. 2. Bei der fabriksmäßigen Darstellung von Aluminium in beschriebener Weise die Anwendung von Metalleinsätzen, besonders aus Aluminium, als negative Elektrode. 3. Zur Verminderung der elektrischen Spannung innerhalb des unter 1. beschriebenen Apparates, sowie zur Wiederanreicherung des sich

Digitized by Google

erschöpfenden Schmelzbades die Anwendung von aus äquivalenten Mengen von Thonerde und Kohle, bezw. von Magnesia und Kohle bestehenden und innerhalb des Gefäßes *e* unabhängig von der Elektrode angeordneten Platten oder Stäben.

Die Vorschläge von Grätzel sind nach F. Fischer[1]) nicht neu. Die Verwendung des Tiegels als Elektrode ist schon von Davy[2]) und Bunsen[3]) angegeben, abgesehen davon, dass die Kathode nicht größer als die Anode sein sollte. Die gesonderte Abführung des Chlors ist schon von Bunsen[4]) und P. Jablochkow[5]), die isolierte Einführung der Elektroden von Hiller[6]), Bunsen[7]) und Jablochkow, das Einleiten reducierender Gase von Hiller[6]) und F. Fischer[8]) angegeben. Die Platten aus Magnesia und Kohle können nur ihren Zweck erfüllen, wenn sie als positive Elektrode eingeführt werden, wie dies bereits von Bell[9]), H. M. A. Berthaut[10]) und F. Fischer[5]) empfohlen ist. Nach letzterem sind sie aber überhaupt durchaus unpraktisch[11]), da sie zu großen Widerstand besitzen. Das Einleiten von reducierendem Gas schlug auch R. Gratzer (soll wohl heißen Grätzel) 1882 vor[12]).

Nach Diehl[13]) war das Grätzel'sche Verfahren, aus Carnallit elektrolytisch Magnesium zu gewinnen und dieses mit Aluminiumnatriumchlorid zu verschmelzen, wie es in Hemelingen bei Bremen eingeführt war, zu theuer, obgleich das Product sehr rein war. Später wurden die Kosten

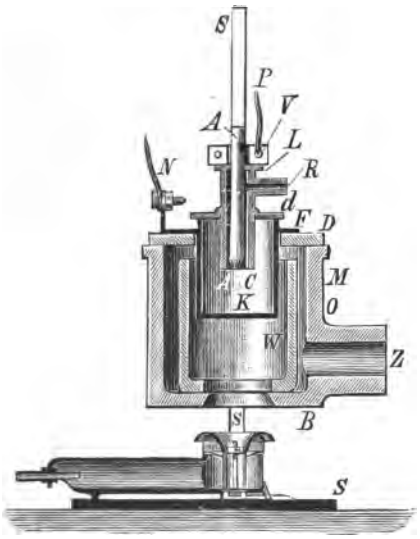
---

[1]) Wagn. Jahr. (1884) 30, 159. — [2]) Phil. Trans. (1808) 1; Gilb. Ann. 30, 369; 31, 113; 33, 245. — [3]) Pogg. Ann. (1854) 91, 621. — [4]) Lieb. Ann. (1852) 82, 137. — [5]) Sc. Am. Suppl. 1883, 6434. — [6]) Graham-Otto, Chemie. 4. Aufl. Bd. 2. S. 383. — [7]) Pogg. Ann. (1875) 155, 633. — [8]) Dingl. (1882) 246, 27. — [9]) Muspratt, Chemie (1874) 1, 573. — [10]) E. P. 4087 vom 9. 10. 1879; vgl. a. beim Aluminium. — [11]) Wagn. Jahr. (1884) 30, 1319. — [12]) E. P. 5509 vom 20. 11. 1882. — [13]) Z. Ver. d. Ing. (1893) 37, 596.

Digitized by Google

durch Verwendung von Kryolith von 81,88 M. auf 22,26 M. für 1 *kg* vermindert. Die von Wedding vorgeschlagene Reduction durch Zink bewährte sich nicht. Die Gesammtunkosten der Reduction des Aluminiums aus Thonerde schätzt Diehl auf 4 M., aus Kryolith und Aluminiumsulfat auf 2,34 M. für 1 *kg* Metall.

Fig. 17.



Bei der Elektrolyse geschmolzener Halogenide schließt G. O. Rennerfelt[1]) die Kathode in einen Behälter aus Porzellan oder Kohle ein, der mit einer Vorrichtung zur Erzeugung verminderten Drucks versehen ist.

W. Borchers[2]) schlägt folgenden, auch zur Gewinnung von Lithium und Beryllium sehr geeigneten Apparat vor. In den als Kathode dienenden eisernen Tiegel *K* (Fig. 17) ist als Anode ein von dem Porzellanrohre *C* umhüllter Kohlenstab *A* eingehängt. Letzterer wird, in die mit dem Leitungsdrahte *P* verschrobene Klammer *V* eingeklemmt, durch den ringförmigen Porzellandeckel *L* gehalten. Das Porzellanrohr wieder wird durch einen Wulst von dem ebenfalls ringförmigen Porzellandeckel *d* getragen, während

[1]) E. P. 13.024 vom 19. 8. 1890. — [2]) Z. Elektroch. (1894) 1, 361 u. 420.

Digitized by Google

der Tiegel durch den Flantsch F auf dem aus einer oder zwei Chamotteplatten gebildeten Deckel D einer Perrotfeuerung ruht. Deren Heizkammer besteht aus einem weiteren, in den an einem Stative S verstellbar befestigten Eisenblechmantel M eingesetzten Chamotterohre O und dem Einsatze W aus feuerfester Thonmasse. Beide ruhen auf der mit einer centralen Öffnung versehenen Chamotteplatte B. Der Einsatz W soll die Heizgase eines beliebigen kräftigen Gasbrenners zunächst um die Tiegelwandungen nach oben führen, von wo aus sie dann in dem Zwischenraume zwischen W und O abwärts fallen, um schließlich durch den Fuchs Z zu entweichen. Ein nach oben gebogener Fortsatz des Flantsches F ist durch Verschraubung mit der Leitung N verbunden. Während man den vollständig zusammengesetzten leeren Tiegel eine Zeitlang anwärmt, schmilzt man am besten in einem zweiten Tiegel den Carnallit ein. Um während des Anwärmens eine Oxydation des besonders innen vorher gut gereinigten Tiegels K und ein zu starkes Verbrennen der Anode zu verhüten, kann man eine Holzkohle in ersteren einlegen, die natürlich herausgenommen werden muss, sobald die Schmelze fertig zum Eingießen ist. Während der Elektrolyse setzt sich das Magnesium bei mäßiger Rothglut (700—800 °) in fortwährend wachsenden Kugeln an die Gefäßwandungen, während das Chlor, in C emporsteigend, durch Rohr R entweicht. Arbeitet man mit $D_{K,\,qm}$ = mindestens 1000 $A.$, so wird die Stromdichte an der Anode etwa das Zehnfache betragen, wenn man die Dimensionen des Kohlenstabes für die Stromzuleitung gerade ausreichend wählt. Trotzdem werden nur etwa 8 $V.$ Spannung gebraucht, die sich, wo es sich um sparsamen Betrieb handelt, natürlich durch Vergrößerung der Anoden noch etwas reducieren lässt. Nach hinreichend lange fortgesetzter Elektrolyse wird man durch die klare

Digitized by Google

Schmelze hindurch beobachten können, wann sich eine dem Versuchszwecke entsprechende Menge Metall im Tiegel angesammelt hat. Man unterbricht dann die Stromzuleitung, löst die Verschraubungen an den Elektroden und hebt zunächst den Deckel *d* mit allem, was darauf ruht, aus dem Schmelzgefäße. Indem man dann das Feuer bei bedecktem Tiegel etwas verstärkt, stößt man die an den Wandungen haftenden Metallmassen mit einem dem Tiegelinnern entsprechend geformten Meißel ab und gießt dann Schmelze und Metall in einen flachen kalten und trockenen Eisenblechkasten, während etwa hängenbleibendes Metall schnell aus dem Tiegel gekratzt wird. Die erkaltete und erstarrte Schmelze wird zerklopft; die Metallkugeln liest man aus. Größere reinere Kugeln lassen sich direct in Graphittiegeln ohne Flussmittel zusammenschmelzen. Für den Großbetrieb sind nur geringe Abänderungen nöthig[1]).

Bei der Elektrolyse geschmolzener Halogenmetalle, besonders von Carnallit, bedeckt E. Hilberg[2]) die Oberfläche der Schmelze mit Asbesttuch. Dadurch sollen die Elektroden gegen Stoß oder Erschütterung gesichert, das Schäumen der Schmelze vermieden und die Oxydation des abgeschiedenen Metalls verhindert werden. Sobald Chlor auftritt, wird der Raum über der Schmelze evacuiert oder mit einem indifferenten Gase gefüllt. Das Schmelzen und die Elektrolyse werden in getrennten Gefäßen vorgenommen. Man darf begierig sein, durch die Praxis zu erfahren, ob der geschilderte Kunstgriff hält, was er verspricht.

Magnesium erhält auch D. Dixon[3]) aus der Schmelze der einfachen oder gemischten Chlorverbindungen. Es wird zur Darstellung von Aluminium gebraucht[4]).

---

[1]) B. 28. — [2]) E. P. 16.659 vom 30. 7. 1898. — [3]) E. P. 16.794 vom 24. 10. 1889. — [4]) Siehe dieses.

Digitized by Google

Dagegen elektrolysiert E. C. Kleiner-Fiertz[1]) das Fluorid. Er gebraucht dazu seinen beim Aluminium[2]) beschriebenen Apparat, dessen Schmelzgefäß er gut abdichtet. Auch A. Le Redotte[3]) elektrolysiert das geschmolzene Magnesiumfluorid oder Magnesiumammoniumchlorid. Die Anode ist beweglich und regulierbar. Ihre Erwärmung macht eine Vergrößerung des Querschnitts nothwendig. Die Kathode ist mit einem der Stromdichte angepassten Contactstück am Boden des aus Graphit oder Chamotte hergestellten Tiegels verbunden. Letzterer kann auch mit Kohle ausgefüttert sein und dann direct als Kathode dienen. Um die Wiedervereinigung des Metalls mit Chlor zu verhindern, ist die Anode mit einem Mantel aus Kohle umgeben. In den Zwischenraum wird ein indifferentes Gas geleitet, welches das Chlor mit fortreißt. Liegt ein schwefelhaltiges Mineral vor, so hält man die Schwefelsäure durch Zugabe von Calciumchlorid oder -carbonat zurück. Viel Neues ist an dem Apparate nicht vorhanden.

A. Feldmann[4]) setzt dem geschmolzenen Chloridbade das Oxyd eines Metalles zu, das elektropositiver ist als Magnesium.

Die folgenden Vorschläge zur Gewinnung des Metalles aus der Magnesia haben bei deren hohem Preise wenig Aussicht auf praktische Rentabilität.

Schon F. W. Matthiessen[5]) wollte Magnesium aus dem in der Halogensalzschmelze gelösten Oxyd gewinnen.

Nach A. Grätzel von Grätz[6]) fügt man dem neutralen Halogensalz noch ein Oxyd hinzu, das unter Entbindung seines Sauerstoffes sich direct mit dem freiwerdenden

[1]) E. P. 8531 vom 29. 6. 1886 und 15.322 vom 24. 11. 1886. — [2]) Siehe später. — [3]) E. P. 21.976 vom 3. 10. 1896; F. P. 258.341 vom 24. 7. 1896. — [4]) D. P. 50.370 vom 29. 6. 1888; E. P. 9783 vom 5. 7. 1888; Näheres siehe beim Aluminium. — [5]) E. P. 11.601 vom 24. 7. 1890; vgl. beim Aluminium. — [6]) D. P. 58.600 vom 22. 4. 1890.

Digitized by Google

Halogengase zu einem Halogenmetall verbindet. Von den Oxyden der Erden und alkalischen Erden verbindet sich kein einziges direct mit einem Halogengase zu einem Halogenmetall; fügt man jedoch den genannten Metalloxyden in der Schmelze noch ein Oxyd eines elektropositiveren Metalles hinzu, das sich unter Entbindung seines Sauerstoffes direct mit Halogengasen zu verbinden vermag, so zersetzt unter Einwirkung des elektrischen Stromes das primär ausgeschiedene Metall das zu reducierende elektronegativere Oxyd in elektronegatives Metall und verwandelt sich unter Bindung von dessen Sauerstoff in elektropositiveres Oxyd, welches letztere nun wiederholt als Mittel auftritt, um das neuerdings am positiven Pol ausgeschiedene Halogengas in statu nascendi zu einem Halogenmetall unter Entwickelung von Sauerstoff zu binden. Die nach vorstehendem Grundsatz zu bewirkende Zusammensetzung der der Elektrolyse auszusetzenden Schmelzen hat zur Folge, dass die gewöhnlich auftretenden Polarisationen auf ein Minimum beschränkt werden, die positive Elektrode nur bei mangelhafter Leitung des Processes und selbst dann nur in geringem Grade angegriffen wird, und ferner, bei nahezu theoretischer Ausbeute des Metalls, an der positiven Elektrode freier Sauerstoff anstatt des belästigenden Halogengases entwickelt wird; schließlich ermöglicht sie einen continuierlichen Betrieb. Als negative Elektrode kann man Kohle anwenden, oder, falls man eine Legierung zu erzielen wünscht, dasjenige Metall, mit dem das elektrolytisch auszuscheidende Metall legiert werden soll. Als positive Elektrode verwendet man am besten einen mit Platin überzogenen Metallstab oder, falls Verunreinigungen durch Kohlenstaub nicht schädlich sind, Kohlenstäbe, Kohlenplatten u. dergl. m.. Während des Processes wird die Masse durch äußere Erwärmung gut flüssig, und werden die in der Schmelze etwa unlöslichen

Digitized by Google

Oxyde durch häufiges Umrühren suspendiert erhalten. Als Halogensalze werden die Verbindungen des Calciums, Bariums, Strontiums, Natriums und Kaliums mit den Halogenen und als zusätzliche Oxyde Calciumoxyd, Bariumoxyd Strontiumoxyd, Natriumoxyd oder Kaliumoxyd verwendet, die mit dem durch Elektrolyse freiwerdenden Halogengase zu Halogensalzen sich verbinden, unter Entwickelung von Sauerstoff, selbst ohne Gegenwart von Kohle. Nach diesem Verfahren schmilzt man z. B. Chlorcalcium, fügt diesem Calciumoxyd (etwa 5 %) hinzu, sowie ferner dasjenige Oxyd, dessen Metall elektrolytisch gewonnen werden soll, beispielsweise Aluminiumoxyd, und leitet den Strom ein. Der Gang der Elektrolyse ist nun derart, dass zunächst Zersetzung des Chlorcalciums erfolgt, an der positiven Elektrode primär Chlor entwickelt und an der negativen Elektrode primär Calcium ausgeschieden wird, welches letztere nun unter der Einwirkung des elektrischen Stromes das Aluminiumoxyd zu Aluminium reduciert, indem es sich selber zu Calciumoxyd oxydiert, während das an der positiven Elektrode primär ausgeschiedene Chlor in statu nascendi auf das zugesetzte Calciumoxyd wirkt und unter Bildung von Chlorcalcium dessen Sauerstoff freimacht. In gleicher Weise und mit demselben Vorgang kann man aus einer Schmelze, die aus Chlorstrontium, Strontiumoxyd und reiner Kieselsäure (krystallisiertem Quarzpulver) zusammengesetzt ist, durch Elektrolyse krystallisiertes Silicium erhalten. Für die Gewinnung von Beryllium kann man eine Schmelze anwenden, zusammengesetzt aus Berylliumoxyd, Chlorcalcium und Calciumoxyd; für Magnesium aus Magnesiumoxyd, Chlorbarium und Bariumoxyd; für Bor aus Borsäure, Chlorstrontium und Strontiumoxyd.

Patentanspruch: Ein elektrolytisches Verfahren zur Gewinnung von Bor, Silicium, Aluminium, Beryllium und Magnesium, dadurch gekenn-

Digitized by Google

zeichnet, dass zu der aus dem Oxyd des zu gewinnenden Metalles und der Halogenverbindung eines elektropositiveren Metalles gebildeten Schmelze noch das Oxyd des letzteren gesetzt wird.

Sehr theuer wird das Verfahren von O. Knöfler und H. Ledderboge[1]) kommen, das auf folgenden Erwägungen beruht. Die Unmöglichkeit, Aluminium oder Magnesium direct aus den Oxyden durch Erhitzen mit Kohle in größeren Mengen oder unlegiert zu gewinnen, erklärt sich leicht durch die Gegenwart des bei dem Reductionsprocess aus der Kohle entstehenden Kohlenoxyds (Kohlensäure), das bei der nöthigen hohen Reductionstemperatur entweder an sich, oder auch dadurch, dass es dissociiert ist, mit dem eventuell gebildeten Metall wieder das stabilere Oxyd und Kohle gibt. Sorgt man nun dafür, dass das gebildete Kohlenoxyd sofort nach dem Entstehen entfernt wird, so kann sich continuierlich Aluminium (Magnesium) reducieren, und zwar umsomehr, je schneller dies geschieht. Bei dem vorliegenden Verfahren wird nun das Oxyd in geeigneter, unten zu beschreibender Weise im elektrischen Flammenbogen erhitzt, und das Kohlenoxyd dadurch unschädlich gemacht, dass man entweder die Reduction im luftleeren Raum vornimmt oder in einem Strom eines indifferenten oder die Reduction befördernden Gases (wie Stickstoff, Wasserstoff, Kohlenwasserstoff etc.). Bei der praktischen Ausführung wird nun das Gemenge von Oxyd und Kohle nicht wie bisher in den elektrischen Schmelztiegel gebracht, sondern aus ihm werden Stäbe — ganz ähnlich den Bogenlichtkohlen — geformt und durch diese in ganz analoger Weise wie bei der Bogenlichtbeleuchtung ein entsprechend starker elektrischer Strom geschickt. Man erreicht so, dass immer nur ein Theil des Reductionsgemisches auf hohe Temperatur erhitzt wird, und umgeht die Anwendung von Tiegeln. In analoger Weise

[1]) D. P. 49.329 vom 6. 2. 1889.

Digitized by Google

lassen sich aus anderen schwer reducierbaren Sauerstoffverbindungen die entsprechenden Metalle, beziehungsweise Metalloide gewinnen.

Patentanspruch: Die Reduction von Aluminium und Magnesium aus den Oxyden durch Erhitzung eines in Stabform gebrachten Gemisches der Oxyde mit Kohle, das nach Art der Kohlen in Bogenlichtlampen in einen elektrischen Stromkreis eingeschaltet wird, während die Einwirkung der sich bildenden Kohlenoxyde auf das reducierte Metall durch einen Strom eines indifferenten Gases oder durch einen luftleeren Raum verhindert wird.

Aus den Doppelsulfiden mit Alkalien und Erdalkalien will M. M. Jaennigen[1]) Magnesium darstellen.

H. C. Bull & Co. und H. C. Bull[2]) lassen elektrolytisch erzeugtes Natrium im Entstehungszustande auf Magnesiumchloriddampf wirken. Der Apparat ist beim Aluminium beschrieben[3]).

Das gewöhnliche Handels-Magnesium könnte[4]) durch den elektrischen Strom in das fünfmal theuerere reine Metall übergeführt werden.

b) Gewinnung des Metalles und seiner Legierungen aus wässrigen Lösungen.

Aus Magnesiumchloridlösung stellte Bunsen[5]) das Metall dar. Die concentrierte Chloridlösung, in die als Kathode ein schmaler Platinstreifen taucht, wird in einen porösen Thoncylinder gefüllt. Dieser steht in einem mit Salzsäure gefüllten, als Anode geschalteten Kohlentiegel, der sich in einem durch ein Wasserbad geheizten Porzellantiegel befindet. Ähnlich verfuhr Becquerel[6]), der bei Verwendung von Natriumchlorid als zweiten Elektrolyten und

[1]) D. P. 80.944 vom 5. 1. 1894; Näheres siehe beim Aluminium. — [2]) E. P. 10.199 vom 21. 7. 1887. — [3]) Siehe später. — [4]) Bull. intern. de l'él. 1892, 142. — [5]) Pogg. Ann. (1854) 91, 619. — [6]) Ann. Chim. Phys. (1832) 48, 344.

Digitized by Google

Benutzung eines Platin-Zinkpaares das Metall in Krystallen gewann. A. Bertrand[1]) nahm Magnesiumammoniumchlorid-Lösungen. A. D. Ancel und J. M. A. Thiollier[2]) wollen Magnesium aus gefälltem Carbonat in einem Bade aus Magnesiumchlorid, dem Alkalichloride zugesetzt sein können, gewinnen. F. W. Gerhard und J. Smith[3]) lösen 228 Th. Magnesiumsulfat und 132 Th. Ammoniumsulfat in Wasser, lassen krystallisieren und lösen in 35.000 Th. Wasser. Legierungen des Magnesiums werden erhalten durch Änderung der Zusammensetzung des Elektrolyten und Verwendung von Kupfer oder Nickel als Anoden. Das Niederschlagen aus dichten Lösungen beschreiben E. Placet und J. Bonnet[4]). Die Herstellung eines Magnesiumbades nach verschiedenen Methoden, besonders unter Verwendung von Erdalkali- und Bleisalzen, gibt P. Marino[5]) an.

Rietz und Herold[6]) versetzen die Salzlösung mit einer organischen Säure oder benutzen diese selbst zur Lösung des Hydroxyds oder Carbonats. Diese Lauge wird mit Stärkemehl oder Gummi bis zu deren Verzuckerung gekocht und dann mit Erdalkalien neutralisiert. Legierungen mit Gold, Silber und Kupfer können erhalten werden, wenn man deren Cyanürlösung mit der alkalifreien zuckerhaltigen Magnesiumlösung mischt und mit Anoden aus dem Legierungsmetall elektrolysiert.

Zum Überziehen von positiven Bogenlichtkohlen, die vorher verkupfert sind, gebraucht A. F. B. Gomess[7]) ein Bad, das Magnesiumammoniumtartrat, -acetat oder -citrat und Ammoniumchlorid enthält.

[1]) Compt. rend. (1876) 83, 854. — [2]) E. P. 942 vom 20. 2. 1883; vgl. a. beim Aluminium und Bd. 3. — [3]) E. P. 16.651 vom 19. 12. 1884. — [4]) E. P. 19.344 vom 27. 11. 1890; vgl. a. beim Aluminium. — [5]) E. P. 27.776 vom 5. 12. 1896; A. P. 607.646; vgl. a. beim Aluminium. — [6]) D. P. 58.136 vom 13. 9. 1890; Näheres siehe beim Aluminium. — [7]) E. P. 19.668 vom 16. 10. 1894.

Digitized by Google

A. Lévy[1]) weiß sich nichts Neueres patentieren zu lassen, als dass man den für galvanoplastische Zwecke nöthigen Strom im Bade selbst erzeugen kann.

Graf R. de Montgelas[2]) scheidet aus einer concentrierten Lösung von Magnesium- und Zinkchlorid oder dem Chlorid eines anderen Metalles eine Magnesiumlegierung ab. Es kann ein Element aus jener Lauge und Kupfer oder Messing einerseits, aus Zink in verdünnter Schwefelsäure andererseits gebildet werden. Aus der Legierung kann das Zink durch Verflüchtigung oder auf andere Weise entfernt werden.

Zur Herstellung eines magnesiumhaltigen elektrolytischen Zinküberzuges auf Eisen und Stahl lösen A. Schaag und die Eisenwerke Gaggenau[3]) auf 100 *kg* Wasser ein Gemenge von 8 *kg* schwefelsaurem Zinkoxyd, 4 *kg* schwefelsaurem Magnesium und 20 bis 30 *g* Quecksilberchlorid oder ein anderes in Wasser lösliches Quecksilbersalz. Als Anode nimmt man eine Zinkplatte, die der Kathode angemessen groß ist. Die Stromstärke reguliert man ebenfalls nach der Größe der Kathode; für 1 *qm* Flächengröße sind circa 25 Ampère $\times$ 2 *V.* erforderlich. Zum Überziehen von geschliffenen oder polierten Gegenständen mit einem Zinkmagnesiumüberzug bereitet man die Lösung auf folgende Weise: Man löst in siedendem Wasser ein Gemenge von 5 Th. schwefelsaurem Zinkoxyd, 2 Th. schwefelsaurem Magnesium und 1—4 Th. Chlorammonium, so viel als sich auflösen lässt, lässt erkalten und auskrystallisieren. Diese auskrystallisierten Doppelsalze von Zinkammoniak und Magnesiumammoniak benutzt man zur Herstellung eines Bades, und zwar auf 100 *kg* Wasser 6 *kg* dieser Doppel-

[1]) E. P. 8961 vom 19. 6. 1888. — [2]) E. P. 14.760 vom 13. 11. 1886; B. P. 75.257 vom 17. 1. 1886; F. P. 179.680; Lum. él. 24, 544 und (1888) 29, 98; Industries 2, 207; Engng. 43, 410. — [3]) D. P. 45.220 vom 13. 5. 1887.

Digitized by Google

salze und eine geringe Menge einer organischen Säure, so dass die Lösung etwas sauer reagiert; von den organischen Säuren sind hierzu die Citronen- und Weinsäure am besten geeignet. Als Anode benutzt man auch hier eine Zinkplatte von der Größe der Kathode. Die Stromstärke ist hier etwas schwächer als bei der ersteren Lösung zu nehmen. Will man aber einen Zinkniederschlag mit einem größeren Gehalt an Magnesium herstellen, so wendet man folgendes Verfahren an und benutzt eine folgendermaßen bereitete Lösung: Man bringt ein Gemenge von 2 Th. Chlorammonium und 1 Th. schwefelsaurem Magnesium in siedendem Wasser zur Concentration, lässt erkalten und auskrystallisieren. Von diesem Doppelsalze löst man in kaltem Wasser so viel, als sich auflösen lässt, und säuert dann mit einer organischen Säure etwas an, am besten mit Citronen- oder Weinsäure. Aus dieser Lösung kann man nun mit einer unlöslichen Anode und unter Anwendung eines kräftigen Stromes metallisches Magnesium ausfällen. Zur Abscheidung einer Zinkmagnesiumlegierung in diesem Bade benutzt man eine Zinkanode entweder direct im Bade oder indirect, nachdem man sie in eine poröse Thonzelle gesetzt, diese mit derselben Flüssigkeit gefüllt und dann in das Bad gesetzt hat. Es richtet sich nun ganz nach der Porosität und Stärke der Thonzelle und Stärke des angewendeten Stromes, wie viel bei der Diffusion Zink durch die poröse Scheidewand geht, und darnach richtet sich auch der Gehalt an Zink in dem Magnesiumniederschlage. In dieser letzteren Lösung können nach dem angegebenen Verfahren auch andere Metalle, als Kupfer, Nickel, Zinn etc., mit Magnesium legiert erhalten werden. Die Stromstärke hierzu richtet sich ebenfalls nach der Größe der Kathode und erfordert auf 1 *qm* Fläche ebensoviel Strom wie bei der ersten Lösung. Sämmtliche hier beschriebene Lösungen müssen von Zeit zu Zeit durch Zusatz in den angegebenen

Digitized by Google

Gewichtsverhältnissen ergänzt werden. Zu diesem Zweck wird das neu angesetzte Bad mit einem Scalaaräometer gemessen und bei der Arbeit in gleicher Concentration gehalten. Die zu überziehenden Gegenstände müssen alle vorher entweder mit verdünnter Säure gebeizt oder mit dem Sandstrahlgebläse abgeblasen, mit kaustischer Lauge abgelaugt und, in reinem Wasser abgespült, sofort in die Lösung gebracht werden. Durch den Zusatz von löslichen Quecksilbersalzen erhält man einen durchweg gleichmäßigen, schön weißen Niederschlag; selbst bei den compliciertesten Eisengussgegenständen setzt sich in den Vertiefungen regulinisches Metall in beliebiger Stärke an, indem der Übelstand der Flecken- und Schlammbildung dadurch ganz fortfällt.

Patentanspruch: Zur Erzeugung magnesiumhaltiger elektrolytischer Zinküberzüge auf Eisen und Stahl die Anwendung eines Bades, bestehend aus einer Lösung von Zink- und Magnesiumsulfat und Quecksilberchlorid oder von Zinkammonium-, Magnesiumammoniumsulfat, in Verbindung mit Citronen- oder Weinsäure.

Bei Ausführung dieses Verfahrens in der Praxis hat es sich nach A. Schaag und R. Falk[1]) erwiesen, dass es jederzeit mit Sicherheit nur dann ausgeführt werden kann, wenn Citronen- oder Weinsäure von Zeit zu Zeit dem Bade zugesetzt wird, da das Bad im Verlaufe des Verfahrens immer ärmer an diesen Säuren wird. Ferner stellte es sich heraus, dass man an Stelle der Citronensäure oder Weinsäure auch Essigsäure in denselben Mengenverhältnissen und zweckmäßig auch unter von Zeit zu Zeit stattfindender Ergänzung der zersetzten oder verflüchtigten Säure gebrauchen kann. Weitere Versuche ergaben ferner, dass man bei Benutzung dieser organischen Säuren zur elektrolytischen Herstellung von zinkhaltigen Niederschlägen auch Zinkchlorid

[1]) D. P. 49.826 vom 29. 12. 1888; Zusatz zu D. P. 45.220 vom 13. 5. 1887.

Digitized by Google

und die Salze des Zinks mit den genannten organischen Säuren anwenden kann, und dass es alsdann auf solche Weise möglich ist, außer den magnesiumhaltigen Zinkniederschlägen auch Niederschläge aus reinem Zink oder aus Zink in Verbindung mit Zinn und Quecksilber zu erhalten. Demgemäß verfährt man zweckmäßig folgendermaßen: Zur Herstellung eines magnesiumhaltigen Zinkniederschlages benutzt man ein Bad, das in denselben Gewichtsverhältnissen, wie sie in der Patentschrift 45220 angegeben sind, Zinksulfat oder Zinkchlorid, Magnesiumsulfat oder Magnesiumchlorid, Quecksilberchlorid, -sulfat oder -nitrat und Citronen-, Wein- oder Essigsäure in wässeriger Lösung enthält. Zur Herstellung eines reinen Zinkniederschlages benutzt man ein Bad, das erhalten wird durch Lösen von 5 *kg* Zinksulfat oder 3 *kg* Zinkchlorid oder 6 *kg* Zinkacetat oder -oxalat in 100 *l* Wasser, zu welcher Lösung man 10 *g* Citronen-, Wein- oder Essigsäure zusetzt. Für einen zinnhaltigen Zinkniederschlag nimmt man zweckmäßig ein Bad, das erhalten wird, wenn man in 100 *l* Wasser 3 *kg* Zinkchlorid, darauf 150 *g* Citronen-, Wein- oder Essigsäure in 600 *ccm* Wasser und hierin Zinnchlorid bis zur Sättigung löst, worauf beide Lösungen miteinander vereinigt werden. Bei der Benutzung dieses Bades wird ebenfalls die organische Säure von Zeit zu Zeit erneuert. Das Bad zur Herstellung eines quecksilberhaltigen Zinkniederschlages wird erhalten, indem man eine Lösung von 6 *kg* Zinksulfat oder 4 *kg* Zinkchlorid oder 8 *kg* Zinkoxalat oder -acetat in 100 *l* Wasser bis zum Sieden erhitzt und unter stetem Umrühren 150 *g* Quecksilberchlorid, -sulfat oder -nitrat zufügt; die so erhaltene Lösung kann nach dem Erkalten als elektrolytisches Bad ebenfalls unter zeitweisem Zusatz der organischen Säure benutzt werden. Bei Verwendung dieser Bäder zur elektrolytischen Herstellung von zinkhaltigen Niederschlägen gebraucht man eine der Größe

Digitized by Google

der Kathode angemessene Zinkplatte als Anode, ausgenommen bei der Anwendung des Zinkzinnbades, für das zweckmäßig eine Anode aus 98 % Zink und 2 % Zinn benutzt wird. Die anzuwendende Stromstärke ist die gleiche, wie sie in der Beschreibung zu dem Hauptpatente angegeben ist.

Patentansprüche: 1. Bei der Ausführung des durch D. P. 45.220 geschützten Verfahrens der zeitweise Zusatz von Citronen- oder Weinsäure. 2. Bei den durch D. P. 45.220 und durch Patentanspruch 1. gekennzeichneten Verfahren der Ersatz der Wein- oder Citronensäure durch Essigsäure. 3. Bei den durch D. P. 45.220 und Patentansprüche 1. und 2. gekennzeichneten Verfahren der völlige oder theilweise Ersatz des Zinksulfats durch Zinkchlorid oder Zinksalze der bei den genannten Verfahren benutzten organischen Säuren. 4. Bei dem durch Patentanspruch 3. gekennzeichneten Verfahren der völlige oder theilweise Ersatz des Magnesiumsulfats durch Magnesiumchlorid. 5. Die Anwendung des durch Patentanspruch 3. gekennzeichneten Bades zur Herstellung von reinen Zinkniederschlägen oder zinn- oder quecksilberhaltigen Zinkniederschlägen ohne Benutzung von Magnesiumsulfat oder -chlorid und unter eventuellem Ersatz des Quecksilberchlorids durch Quecksilbersulfat oder -nitrat für quecksilberhaltige Zinkniederschläge oder unter Ersatz des Quecksilbersalzes durch Zinnchlorid für zinnhaltige Zinkniederschläge, ohne Benutzung von Quecksilbersalz für reine Zinkniederschläge.

Digitized by Google

6. Aluminium.

a) Erze und Ausgangsmaterialien.

Bauxit ist ein Aluminiumhydroxyd, das gewöhnlich durch etwas Eisenoxyd, Kieselsäure und Titansäure verunreinigt ist. Es schmilzt erst bei der Temperatur des elektrischen Ofens, ist aber auch dann noch praktisch ein Nichtleiter der Elektricität. Dagegen wird ein gut leitendes Bad durch Eintragen von Bauxit in geschmolzene Doppel-Fluoride erhalten. Von solchen verwendet man meist:

Kryolith, ein Doppelfluorid von Aluminium und Natrium, das leicht schon bei heller Rothglut eine gut leitende Schmelze gibt. Ähnlich verhalten sich die Doppelfluoride mit alkalischen Erden. Dagegen ist

Aluminiumfluorid, das billig aus manchen Erzen erhalten werden kann, unschmelzbar, obwohl bei hoher Temperatur flüchtig. Die Lösung in anderen geschmolzenen Salzen gibt einen guten Elektrolyten.

Aluminiumchlorid schmilzt leicht, verflüchtigt sich dabei aber sehr stark. Das geschmolzene Salz ist ein sehr schlechter Leiter für Elektricität. Durch schwere Flüchtigkeit und gute Leitfähigkeit der Schmelze ausgezeichnet sind die Doppelsalze mit Alkalichloriden.

Aluminiumsulfid schmilzt schwer und zieht Wasser unter Zersetzung an. Besser geeignet für elektrolytische Zwecke sind die Aluminium-Alkali-Sulfide. Sie sind luft-

Digitized by Google

beständig, unlöslich in Wasser und geschmolzen gute Leiter der Elektricität.

Aluminiumsulfat und seine Doppelsalze mit Alkalisulfaten sind wasserlöslich. Schon bei mäßigem Erhitzen zerfallen sie in Schwefelsäure, Thonerde und eventuell Alkalisulfat. Ebenso wird Aluminiumnitrat, das in Wasser leicht löslich ist, schon durch schwache Hitze zerlegt.

Aluminiumphosphat ist unlöslich in Wasser, nahezu unschmelzbar und sehr schwer zersetzlich.

Kaolin, ein wasserhaltiges Aluminiumsilicat, ist wasserunlöslich, wird durch Säuren, außer Schwefelsäure und Flusssäure, nicht angegriffen, und schmilzt erst im elektrischen Ofen.

Aluminiumborat ist schwer löslich in Wasser, schmilzt leicht und leitet dann die Elektricität gut. Bei der Elektrolyse wird nur Bor frei.

Aluminiumacetat, ein lösliches Salz, zersetzt sich schon bei mäßigem Erhitzen.

Aluminate der Alkalien sind wasserlöslich und schmelzen schwer. Sie werden mit unbefriedigendem Erfolge durch den Strom zersetzt. Die schwer löslichen Metallaluminate dürften sich höchstens im elektrischen Ofen verwenden lassen.

Die Zersetzungsspannung einiger Aluminiumverbindungen beträgt:[1])

für Aluminiumfluorid	4,0 *V.*	für Aluminiumjodid	1,0 *V.*
„ Aluminiumchlorid	2,3 „	„ Aluminiumoxyd	2,8 „
„ Aluminiumbromid	1,7 „	„ Aluminiumsulfid	0,9 „.

b) Geschichte[1]).

Davy und H. St. Claire-Deville machten vergeblich Versuche zur elektrolytischen Darstellung des Aluminiums.

[1]) Vgl. J. W. Richards, J. Frankl. Inst. (1892) 131, 189.

Digitized by Google

Erst Bunsen[1]) gelang diese 1854 durch Verwendung der Schmelze von Aluminiumnatriumchlorid. Kurz darauf erhielt es auch Davy[2]) und schmolz Duvivier[3]) Disthen (Aluminiumsilicat) zwischen Kohlenelektroden mit dem Strome von 80 Bunsen-Elementen. Das erste Patent auf elektrolytische Aluminiumdarstellung nahm 1861 Le Chatelier. Technisch verwendbar war aber erst das Verfahren von E. H. und A. H. Cowles 1885, die geschmolzene Thonerde elektrolysierten, und das von Héroult 1886, der die Thonerde in ein Bad aus geschmolzenem Aluminium-Natrium-Fluorid eintrug.

c) Darstellung und Reinigung einiger Ausgangsmaterialien.

Das Doppelchlorid von Aluminium und Natrium wird gegenwärtig allgemein dadurch hergestellt, dass man Chlorgas über oder durch ein stark erhitztes Gemisch von Thonerde, Kohle und Kochsalz leitet, die in feuerfesten Retorten untergebracht sind. Dabei wird das Doppelchlorid mit Ferro- und Ferrichlorid sehr verunreinigt. Zur Reinigung auf elektrischem Wege ist nach H. Y. Castner[4]) der Apparat so eingerichtet und wird die Strommenge so geregelt und in der Weise angewendet, dass nur die Ferro- und Ferrichloride zersetzt werden und ein Niederschlag von metallischem Eisen veranlasst wird. Damit sich kein Aluminium mit niederschlägt und die Abscheidung des Eisens unter geringem oder gar keinem Verlust an Material oder Strom vor sich geht, wird das Material behandelt, während es in Bewegung ist, und zwar in einer Reihe von Bädern und mit einer Reihe von Strömen von abnehmender Quantität. Einen zu diesem Zwecke besonders geeigneten Apparat zeigt

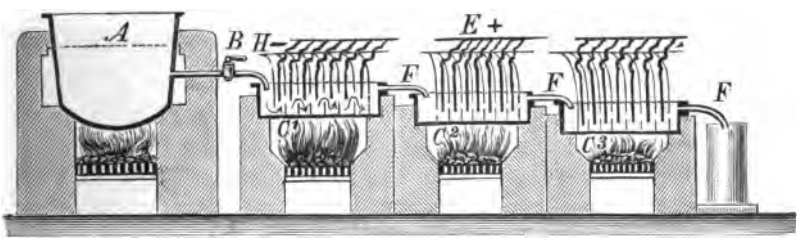
---

[1]) Pogg. Ann. (1854) 92, 648. — [2]) Compt. rend. (1854) 39, 901. — [3]) Compt. rend. (1854) 38, 1066. — [4]) D. P. 54.877 vom 4. 12. 1889 ;E. P. 18.062 vom 12. 11. 1889; A. P. 422.500 vom 4. 3. 1889.

Digitized by Google

Figur 18. Der Kessel A dient zum Schmelzen des rohen Chlorids und hängt über einer kleinen Feuerung im Mauerwerk. Der Kessel ist mit einem Verschluss B versehen, durch den die Menge des geschmolzenen, in den Kessel C^1 abzulassenden Chlorids geregelt werden kann. Der Kessel C^1 ist ein langer schmaler Eisenkessel, der zweckmäßig mit Porzellan bekleidet ist und eine Reihe Elektroden aufnimmt, die derart angeordnet sind, dass das geschmolzene Chlorid regelmäßig zwischen den diese Elektroden bildenden Platten durchfließt. Dieser Zweck kann durch folgende Anordnung der Platten erreicht werden: Die Anoden E, die zweckmäßig

Fig. 18.



aus Kohle hergestellt werden, erhalten eine solche Größe, dass sie nach fester Anbringung weder bis zum Boden noch an die Seiten des Bades reichen. Die Kathoden H bestehen aus Metall, und zwar zweckmäßig aus Aluminiumblech, das eine Stärke von etwa 1,6 bis 3,2 *mm* hat. Diese Platten haben dieselbe Breite wie das Bad und veranlassen, nachdem sie zwischen die Kohlenanoden gebracht worden, dass das aus dem Kessel A austretende Chlorid den durch Pfeile in der Figur bezeichneten Weg nimmt. Die Kessel C^2 und C^3 sind ähnlich ausgestattet und je mit Überlauf- oder Ablassrohren F versehen, welche letztere nach dem Behälter für das gereinigte Material führen. Der Kessel A und die

Digitized by Google

Behälter C^1, C^2 und C^3 werden genügend stark erhitzt, um das Chlorid noch flüssig zu erhalten, so dass es frei abfließen kann. Steht zur Reinigung von Material, das 0,5 % Eisen enthält, ein Strom von 1000 *A.* zur Verfügung, so wird er in der Weise vertheilt, dass etwa 600 durch den in Bewegung befindlichen Elektrolyten in dem Kessel C^1 in der Stunde, 300 durch den im Kessel C^2 befindlichen in der Stunde und 100 in der Stunde durch den in dem Kessel C^3 enthaltenen Elektrolyten gehen. Wenn danach der Verschluss *B* derart eingestellt wird, dass 140 *kg* unreinen Chlorids aus dem Kessel *A* nach dem Behälter C^1 in der Stunde abgelassen und hier einem Strom von 600 *A.* unterworfen werden, so werden 420 *g* Eisen von den darin enthaltenen 700 *g* an den Kathoden zusammen mit einer Menge Kochsalz (*Na Cl*) aus dem Doppelchlorid niedergeschlagen. Beim Durchleiten durch den Behälter C^2 wird das theilweise gereinigte Chlorid einem weiteren Strom von 300 *A.* unterworfen, was einen weiteren Niederschlag von 210 *g* Eisen zur Folge hat, während in dem Behälter C^3 die übrigen 70 *g* durch den Strom von 100 *A.* zum Ausfällen gebracht werden. Das nach dem Behälter *D* abfließende Material ist danach rein. Wenn deshalb der Kessel *A* mit dem unreinen Chlorid, das 0,5 % Eisen enthält, gefüllt gehalten und der Verschluss *B* derart eingestellt wird, dass in der Stunde 140 *kg* nach dem Behälter C^1 abfließen können, und wenn diese der Einwirkung des Stromes während ihres Weges nach dem Behälter *D* in der bezeichneten Weise unterzogen werden, so wird ein continuierlicher Reinigungsprocess erhalten, so dass nur erforderlich ist, von Zeit zu Zeit Kathoden herauszunehmen und durch reine zu ersetzen; inzwischen werden die herausgenommenen von dem anhaftenden Eisen und Kochsalz gereinigt, an dem nur eine geringe Menge Doppelchlorid und eine sehr geringe

Digitized by Google

Menge metallisches Aluminium haftet, das infolge der Zersetzung eines geringen Theiles des Doppelchlorids von Aluminium und Natrium niedergeschlagen wurde. Die Anoden werden, wenn sie aus Kohle bestehen, natürlich allmählig durch das Chlor zerfressen und müssen von Zeit zu Zeit durch neue ersetzt werden.

Patentansprüche: 1. Das Verfahren der Reinigung der wasserfreien Eisen enthaltenden Doppelchloridverbindungen von Aluminium, darin bestehend, dass das Rohmaterial geschmolzen und dann durch eine Reihe von Behältern geführt wird, in denen es im Zustande der Bewegung der Einwirkung elektrischer Ströme unterworfen wird, durch die die Eisenchloride zersetzt werden und das metallische Eisen niedergeschlagen wird. 2. Bei dem im ersten Patentanspruche beschriebenen Verfahren die Einrichtung, wonach das geschmolzene Material durch eine Reihe von Behältern treten gelassen wird, in denen die Strommenge nach Maßgabe der verminderten, in dem Material enthaltenen Menge Eisen allmählich abnimmt.

Bei der Darstellung des Aluminiumnatriumchlorids vermeidet die Compagnie Générale de l'Alumine[1]) den Gebrauch des Chlors dadurch, dass sie auf ein poröses Gemenge von Bauxit, Kohle und Seesalz abwechselnd einen Strom Schwefelwasserstoff und einen von atmosphärischer Luft wirken lässt.

A. Faure[2]) hat vorgeschlagen, Bauxit erst hoch zu erhitzen durch niederschlagende Flammen und dann im umgekehrten Sinne ein Gemisch von Naphtalin- und Salzsäuredämpfen hindurchstreichen zu lassen. So soll reichlich und billig Aluminiumchlorid erhalten werden können.

Zur Darstellung von eisen- und siliciumfreiem Aluminiumfluorid trägt L. Grabau[3]) einen Überschuss von pulverisiertem und bis zur neutralen Reaction gebranntem Kaolin nach und nach unter Umrühren in 12% Flusssäure oder Kiesel-

[1]) F. P. 266.650. — [2]) Compt. rend. 30. 7. 1888. — [3]) Lum. él. (1894) 52, 19.

Digitized by Google

fluorwasserstoffsäure ein. Die Reaction muss in der Wärme vorgenommen werden; die Temperatur darf aber 95° nicht übersteigen. Die neutrale 15—16%ige Lösung wird von Kieselsäure und überschüssigem Kaolin abfiltriert und mit Schwefelwasserstoff behandelt, der Metalle fällt und Eisenoxyd zu Oxydul reduciert. Beim leichten Ansäuern der Lösung in der Kälte erhält man Krystalle von Aluminiumfluorid $Al_2 Fl_6 + 18 H_2 O$, die bei 0° gewaschen werden.

Zur Herstellung des Aluminiumsulfids[1]) oder seiner Verbindungen mit anderen Sulfiden ist eine hohe Reactionstemperatur nöthig, wodurch Anlage-, Reparatur- und Heizkosten sehr groß werden. Diese will D. A. Peniakoff[2]) dadurch vermindern, dass er von einem sauerstoffreichen Salze ausgeht, da dann in einer Schwefelkohlenstoffatmosphäre durch die secundäre Verbrennung von Kohlenstoff im Sauerstoff die Hauptreaction sich thermochemisch weit günstiger gestaltet. Als solche Salze schlägt er vor die Aluminiumsulfate; die -manganate, -chromate und -phosphate[3]); oder[4]) ein Gemisch von Thonerde mit den entsprechenden Salzen anderer Metalle. Man kann auch ohne Schwefelkohlenstoff arbeiten, wenn man wasserfreie Aluminiumsalze zusammen mit anderen Metallsulfiden erhitzt. Geeignet für diese Doppelumsetzung ist z. B.[5]) ein Gemisch von Thonerdesulfat und Alkali-, Erdalkali-, Zink- oder Mangansulfid, vortheilhaft in Gegenwart von Schwefel. Sulfide können auch in der Schmelze erst aus Sulfaten oder Carbonaten gebildet werden. Vervollkommnen lässt sich der Process durch Zugabe von Flussmitteln, z. B. eines Gemisches von Alkalichlorid

---

[1]) Verschiedene Methoden s. Rev. scient.; El. World (1895) 26, 475. — [2]) D. P. 79.781; vgl. a. F. P. 229.154 vom 5. 4. 1893. — [3]) D. P. 87.898 vom 11. 6. 1895; E. P. 6290 (1896). — [4]) D. P. 88.840 vom 11. 6. 1895; E. P. 7273 (1896). — [5]) D. P. 86.523.

Digitized by Google

und -fluorid, zur Schmelze. Man geht[1]) zunächst von Fluorverbindungen aus und lässt die Reaction nach folgenden Gleichungen verlaufen:

$Al_2 F_6 + 3 Na_2 S = Al_2 S_3 + 6 Na F$, oder
$Al_2 F_6 . 6 Na F + 3 Na_2 S = Al_2 S_3 + 12 Na F$, oder
$Al_2 F_6 + 6 Na_2 S = Al_2 S_3 . 3 Na_2 S + 6 Na F$.

Das Natriumfluorid lässt sich durch Zugabe von Aluminiumsulfat in Aluminiumfluorid zurückverwandeln. Natriumsulfat geht durch Kohle in Natriumsulfid über. Das Fluor bleibt in der Schmelze. Das Verfahren wird also ein fortlaufendes, wenn man nur ständig Aluminiumsulfat und Kohle zugibt. Die Wirkung des Kohlenstoffs wird durch die des elektrolytisch abgeschiedenen Schwefels unterstützt. Das Aluminiumfluorid bedarf zu seiner Zerlegung einer viel höheren *EMK* als das -sulfid.[2])

Eine exothermische Reaction erzielt man[3]) auch gut durch Einführung der Alkali- oder Erdalkalialuminate. Man schmilzt Bauxit, Alkalisulfat und Schwefelverbindungen, laugt das Rohaluminat aus, wobei man ein mehr oder weniger basisches Salz erhält, dampft bis zur Dickflüssigkeit ein, mengt mit Theer oder Kohle und erhitzt bis zur vollkommenen Trockne. Auf die zerkleinerte Masse lässt man Schwefel-, Schwefeloxykohlenstoff- oder Schwefelkohlenstoffdämpfe so lange wirken, als noch Schwefelsäure- oder Kohlendioxydentwickelung stattfindet. Das geschmolzene Product wird elektrolysiert. A. H. Bucherer[4]) erklärt auf Grund früherer Versuche die Methoden von Peniakoff für aussichtslos.

Ähnlich löst H. S. Blackmore[5]) in Verbesserung

[1]) D. P. 89.143 vom 11. 7. 1895; E. P. 11.555 (1896). — [2]) Vgl. S. 91. — [3]) D. P. 94.845 vom 24. 10. 1895. — [4]) Z. Elektroch. (1896) 2, 667. — [5]) F. P. 255.825 vom 24. 4. 1896; A. P. 605.458 vom 22. 7. 1896.

Digitized by Google

einer von Petitjean 1857 angegebenen Methode die Oxyde in einem Bade aus ungefähr gleichen Theilen Kalium- und Natriumhydroxyd in einem luftdicht verschlossenen Gefäße und leitet Schwefelkohlenstoffdämpfe ein. Das irdene Gefäß wird[1]) mit Bleisalz imprägniert, das in Sulfat umgewandelt wird und so das Gefäß vor Angriffen schützt. Es kann auch[2]) Schwefelkohlenstoffdampf oder -Gas auf (z. B. in einem Gemisch von Kryolith und Kaliumfluorid) gelöstes Aluminiumoxyd wirken.

Wird nach Companie Générale l'Alumine Exploitation des Brevets F. Raynaud (Société Anonyme)[3]) ein Gemenge von Bauxit und Natriumsulfid bei Gegenwart von Dampf erhitzt, so entsteht Natriumaluminat unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff, während freier Schwefel abgeschieden wird, wenn man dem Gemische noch Natriumsulfat zusetzt. Die aus dem Aluminat durch Kohlensäure gewinnbare Thonerde wird im Gemisch mit Koks in einem Strome von Schwefelwasserstoff erhitzt. Die Bildung des Aluminiumsulfids wird erleichtert, wenn man dem Gemenge noch 3—4 % Alkali- oder Erdalkalioxyd zusetzt. Man kann auch Aluminiumsulfat durch Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Kohle, Oxyden, Sulfaten oder Sulfiden reducieren.

Walrand[4]) erhält Aluminiumsulfid durch Erhitzen eines Gemenges von Thonerde oder Aluminiumsulfat, kohlehaltigen Materialien und Pyrit (FeS_2), der dabei in Sulfür übergeht.

---

[1]) El. (1897) 39, 208. — [2]) A. P. 605.812, übertragen auf die Pure Aluminium and Chemical Company of West Virginia. — [3]) E. P. 8072 vom 16. 4. 1896. — [4]) F. P. 215.633 vom 20. 8. 1891.

Digitized by Google

d) Gewinnung des Aluminiums aus dem Schmelzfluss.

Zur Reduction der Thonerde sind theoretisch ungefähr 3300 Calorien per Pfd. (453,593 *g*) nöthig, was einer mechanischen Arbeit von 1,402.500 *kg* oder ungefähr 5 Pf.-Stunden entspricht. Die chemischen Processe sind nach A. Bucherer[1]) für eine ökonomische Darstellung des Aluminiums nicht geeignet. Die elektrolytische Fällung aus wässrigen Lösungen ist möglich, wird aber wahrscheinlich nie ökonomisch sein, weil man eine bedeutende Spannung gebraucht und die Gegenkraft der Polarisation im Verlaufe des Processes zu sehr wächst. Bei den Elektrolysen aus dem Schmelzflusse muss zur Erzielung guter Ausbeuten die Kathodenstromdichte groß und im Bade ein Überschuss von Aluminiumfluorid vorhanden sein. Die Methoden lassen sich in drei Klassen ordnen: 1. Die Elektrolyse der Halogenide; 2. die der Thonerde, die in einem feurigflüssigen Bade gelöst ist, und 3. die Elektrolyse des Sulfids. Die Verfahren der ersten Klasse können nicht gegen die der zweiten aufkommen. Unter Verwendung von Kryolith als Lösungsmittel braucht man ungefähr die fünffache Menge der theoretischen Energie. Borax ist nicht verwendbar, da er Legierungen oder Bor geben würde, und auch Lithiumoxyd kann man nicht gebrauchen, trotzdem es geschmolzen ein guter Leiter ist, und Lithium eine große Affinität zum Sauerstoff besitzt. Auch die Verwendung von Aluminiumsulfid kann den gewöhnlichen Methoden keine Concurrenz machen. Vollständig geschmolzenes Sulfid ist ein Leiter zweiter, teigiges ein Leiter erster Klasse.

---

[1]) Eng. Min. J.; Lum. él. (1894) 53, 249; Z. ang. Ch. 1893, 515.

Digitized by Google

Wir wollen folgende Anordnung vorziehen. Das Aluminium kann erhalten werden aus:

1. den Halogenverbindungen,
2. Thonerde allein oder in Gemengen mit Halogenverbindungen,
3. Silicaten und
4. aus Aluminiumsulfid oder Doppelsulfiden.

1. Gewinnung aus Halogensalz-Schmelzen.

Zuerst zersetzte R. Bunsen[1]) geschmolzenes Aluminiumnatriumchlorid in einem mit Porzellandiaphragma versehenen Porzellantiegel[2]). Um das Metall in großen Kugeln erhalten zu können, wurde die Schmelztemperatur durch Eintragen von Kochsalz während der Elektrolyse allmählich bis zum Schmelzpunkt des Silbers gesteigert.

Auch H. St. Claire-Deville[3]), der die ersten Mittheilungen über seine unabhängig von Bunsen ausgeführten Arbeiten einen Monat später als dieser machte, zersetzte Aluminiumnatriumchlorid. Die Erhitzung wurde allmählich bis zum Schmelzpunkt des Aluminiums gesteigert. Da die positive Kohle stark angefressen wurde, musste der Bunsen'sche Apparat auf folgende Weise abgeändert werden. In einen hessischen Tiegel *H* (Fig. 19) wird ein Porzellantiegel *P* gesetzt. Durch den gemeinsamen Deckel geht der kathodische Platinstreifen *K* und die poröse Thonzelle *R* mit dem anodischen Stabe *A* aus Retortenkohle. Zur Zersetzung der Schmelze, die im Tiegel und in der Thonzelle in gleicher Höhe steht, genügen zwei Elemente. Die Kathode wird von Zeit zu Zeit herausgehoben und von den metallhaltigen Krusten befreit. Das Verfahren sollte[4]) auch gebraucht

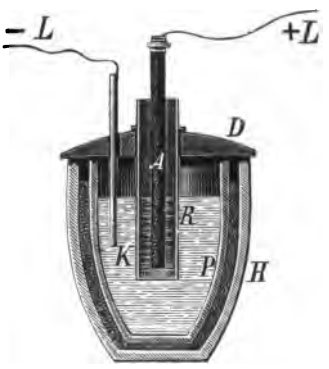
[1]) Pogg. Ann. (1854) 92, 648. — [2]) Vgl. S. 57. — [3]) Ann. Chim. Phys. (1854) 43, 27. — [4]) H. St. Claire-Deville, De l'Aluminium, Paris 1859, S. 95.

Digitized by Google

werden, um Metallgegenstände mit Aluminium zu überziehen. Um dabei das Bad constant zu halten, wurden Anoden aus Aluminium oder aus einem gepressten Gemenge von Aluminiumoxyd und Kohle empfohlen.

Die wesentlichen Ergebnisse der Arbeiten St. Claire-Deville's finden sich wieder in dem ersten Patente, das auf elektrolytische Aluminiumdarstellung von seinem Schüler L. Le Chatelier[1]) genommen wurde. Auch er elektrolysiert das geschmolzene Aluminiumnatriumchlorid oder seine Mischung mit Kryolith oder Kryolith allein zwischen einer Kathode aus Kupfer (oder einem anderen Metall, das mit Aluminium überzogen werden soll) und einer Anode aus Aluminium, Kohle oder einem Gemenge von Kohle mit Thonerde. Im letzteren Falle muss die Anode von einer porösen Zelle umgeben sein. Beim Erhitzen vereinigen sich Aluminium und Kupfer zu Aluminiumbronze. Das Diaphragma wurde angebracht, um eine Verunreinigung des Bades mit Kohle aus der Anode zu verhüten. Es wird sehr wenig haltbar sein. Das anodische Thonerde-Kohle-Gemisch besitzt einen großen Widerstand[2]). Identisch mit diesem Verfahren ist das von H. M. A. Berthaut[3]). Nur verwendet er als Stromquelle eine Dynamomaschine. D. F. Lontin[4]) nimmt die Zersetzung des Aluminiumnatriumchlorids zwischen zwei Elektroden aus besonders präparierter Kohle vor.

Fig. 19.



---

[1]) E. P. 1214 vom 13. 5. 1861. — [2]) Vgl. S. 75 — [3]) E. P. 4087 vom 9. 10. 1879. — [4]) E. P. 473 vom 8. 2. 1875.

Digitized by Google

Wegen der Abnutzung der Gefäße, der Belästigung der Arbeiter und der Inconstanz des Bades hat der Process von Gaudin[1]), der auch theuer kommen würde, keine praktische Bedeutung. Die Schmelze gleicher Theile Kryolith und Natriumchlorid wird durch den Strom zersetzt.

J. Garneri[2]) zersetzt Aluminiumchlorid, das unter Petroleum geschmolzen erhalten wird. Zur besseren Überwindung des Badwiderstandes wird ein intermittierender Strom angewendet. Die negative und die positive Elektrode bestehen aus Graphit. Letztere ist von einem unglasierten Porzellan-Diaphragma umgeben. Das entwickelte Chlor wird über ein erhitztes Gemenge von Thonerde und Holzkohle geleitet.

R. Werdermann[3]) schmilzt Kryolith oder Aluminiumchlorid oder Aluminiumnatriumchlorid mit Alkalisubchloriden oder -fluoriden zusammen. Diese werden aus den Chloriden oder Fluoriden durch Elektrolyse erhalten[4]).

R. Gratzer[5]) elektrolysiert das Chlorid oder Fluorid, wobei der metallene Schmelzkessel als Kathode dient. Ist er aus Graphit, feuerfestem Thon oder Porzellan, so erhält er metallene Einsätze. Während der Elektrolyse wird ein reducierendes Gas von oben durch den Deckel oder von den Seiten her eingeleitet. So können auch die Metalle der alkalischen Erden erhalten werden. Wenn dieser Erfinder nicht mit R. Grätzel identisch ist, so ist wenigstens, bis auf die Gegenwart von Thonerde im Bade, seine Erfindung dieselbe wie die jenes[6]).

Um die Kosten, die der Bruch der Tiegel verursacht, zu vermeiden, ersetzt Ch. S. Bradley[7]) letztere durch einen

---

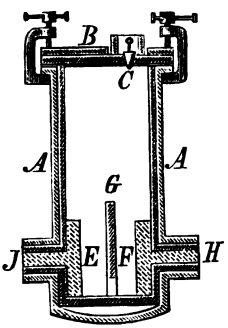
[1]) Mon. scient. 11,62. — [2])E. P. 715 vom 8. 3. 1872. — [3]) E. P. 1933 vom 29. 5. 1873. — [4]) Vgl. Peters, Angewandte Elektrochemie, Bd. 2, Abth. 1, S. 259. — [5]) E. P. 5509 vom 20. 11. 1882. — [6]) Vgl. S. 133 — [7]) A. P. 464.933, 468.148 und 473.866 (angemeldet 1883); Lum. él. (1892) 44, 512; Z. Elektroch. (1897) 3, 453.

Digitized by Google

ausgehöhlten, abgestumpften Kegel aus Kryolith, der auf einem Kohlenblock liegt. Äußere Erhitzung ist unnöthig, da der Strom doppelt so stark als gewöhnlich ist. Ob dieser erhöhte Verbrauch an Elektricität und die Wärmeverluste durch Strahlung durch die Ersparnisse an Ofen- und Tiegelmaterial aufgehoben werden, erscheint fraglich.

J. Boguski[1]) schmilzt Kryolith oder ein anderes Aluminiumerz, das mit einem geeigneten Flussmittel gemischt ist, in einem Tiegel mit Kupfer oder Messing zusammen, das am Boden liegend die Kathode bildet. Das Verfahren ist nach Muspratt-Kerl nicht neu.

Fig. 20.



Die Elektrolyse der geschmolzenen Halogenverbindungen wollen J. Omholt und die chemische Fabrik Gössnitz Böttiger & Seidler[2]) in unten offenen, durch die Schmelze hydraulisch abgeschlossenen Gefäßen mit horizontalen Elektroden vornehmen. Besondere Sammelgefäße für die ausgeschiedenen Metalle sind vorgesehen.

Um Aluminiumchlorid als solches elektrolysieren zu können, arbeitet H. von Grousilliers[3]) in geschlossenen Gefäßen *A* (Fig. 20) mit Deckel *B* und Ventil *C*. Zwischen den beiden Elektroden *E* und *F* befindet sich eine Scheidewand *G*, die verhindern soll, dass das entwickelte Chlor rückbildend auf das freigemachte Aluminium wirkt.

Bei der elektrolytischen Zersetzung von Metallhalogeniden will M. Sprenger[4]) die Halogene in viel zweckmäßigerer

[1]) E. P. 3090 vom 11. 2. 1884. — [2]) D. P. 34.728 vom 6. 6.1885; E. P. 7510 vom 19. 6. 1885; A. P. 382.183; Ö. P. vom 3. 3. 1887; Näheres siehe S. 63. — [3]) E. P. 7858 vom 29. 6. 1885. — [4]) D. P. 39.554 vom 7. 7. 1886.

Digitized by Google

und erfolgreicherer Weise als durch Einleiten indifferenter Gase dadurch entfernen, dass die Elektrolyse im Vacuum, bezw. im luftverdünnten Raum, also unter Druckverminderung vorgenommen wird. Dieses Verfahren kann ebensogut bei Lösungen als bei feuerflüssigen Schmelzen Anwendung finden. Dadurch wird auch die Abscheidung der Halogene aus dem Elektrolyt wesentlich gefördert und bei Elektrolysierung einer Lösung deren Siedepunkt bedeutend herabgesetzt. Das Verfahren eignet sich besonders vortheilhaft für die Elektrolyse der Chloralkalien und der Chloride der alkalischen Erden und des Aluminiums. Auch bei der Elektrolyse von Chlorzink oder eines Gemisches von Zinksulfat mit einer äquivalenten Menge Chlornatrium oder bei der Elektrolyse geschmolzener Doppelsalze des Aluminiums ist es vortheilhaft zu benutzen.

Patentanspruch: Die elektrolytische Zersetzung von gelösten oder feuerflüssigen Verbindungen des Chlors, Broms, Jods mit Metallen in geschlossenen Gefäßen unter Anwendung von Vacuum oder niederem Drucke, zu dem Zwecke, um die freiwerdenden Halogene bei ihrer Entstehung als Gas oder Dampf zu entfernen.

A. J. Rogers[1]) will aus geschmolzenem Kryolith durch Umsetzung mit Bleinatrium oder Zinnnatrium bei Verwendung von 24 *V.* und 80 *A.* 0,5 *kg* Aluminium auf 24 *el. Pf.-Stdn.*, also 80 % der theoretischen Ausbeute, erhalten haben. Zur Ausbeutung des Verfahrens wurde 1887 die American Aluminium Company in Milwaukee mit 4 Millionen Mark Capital gegründet. Sie scheint über die kleine Versuchsanlage, die sie 1888 errichtete, nicht hinausgekommen zu sein.

H. N. Warren[2]) empfiehlt, bei der Elektrolyse des

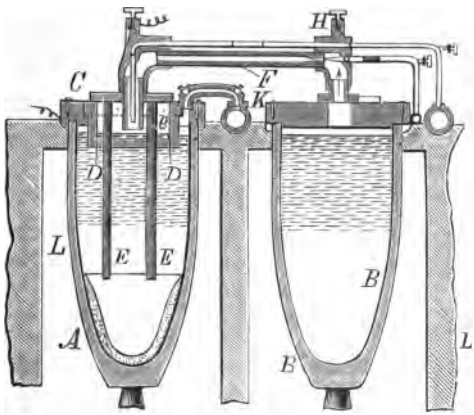
[1]) J. Frankl. Inst. (1890) 128, 486; El. 24, 338; Bull. intern. de l'él. 1890, 6; Proc. Wisc. Nat. Hist. Soc. April 1889; R. 365. — [2]) Chem. N. (1887) 56, 153.

Digitized by Google

Kryoliths Zink als Kathode zu benutzen und so eine Zink-aluminiumlegierung zu bilden, aus der man dann das Zink durch Verdampfen trennt. Ob so alles Zink aus dem Aluminium entfernt werden kann, erscheint fraglich.

Der Gedanke L. Grabau's[1]), eiserne Schmelzgefäße zu verwenden und sie durch eine Kruste erstarrten Kryoliths zu schützen, ist gut. Die praktische Durchführbarkeit scheint aber auf Schwierigkeiten zu stoßen.

Fig. 21.



H. C. Bull & Co. und H. C. Bull[2]) lassen auf Aluminiumchloriddampf elektrolytisch erzeugtes Natrium im Entstehungszustande wirken. In einem Ofen *L* (Fig. 21) ist eine Reihe von Graphittiegeln *A* als Anoden angeordnet, während Graphitstäbe *E* die Kathoden bilden. Die Tiegel, die mit geschmolzenem Natriumchlorid gefüllt sind, haben Porzellan-Deckel *C* mit einem Ringe *D*. Sollen Legierungen hergestellt werden, so besteht dieser und die Kathode aus

[1]) D. P. 45.012 vom 14. 7. 1887; E. P. 9904 (1887); Näheres siehe S. 71. — [2]) E. P. 10.199 vom 21. 7. 1887; vgl. a. Sp. P. 8527 vom 15. 9. 1889; B. P. 82.131.

Digitized by Google

dem Legierungsmetalle. Mit jedem Tiegel *A* ist ein anderer *B* verbunden, der mit Aluminiumchlorid gefüllt ist. Dessen Dampf streicht durch die Röhre *F* in den oberen Theil von *A*, wo er sich mit dem durch Elektrolyse ausgeschiedenen Natrium umsetzt. Die Reduction wird durch Wasserstoff, der durch die Düse *H* eintritt, begünstigt. Der Wasserstoff kann durch Einwirkung von Dampf auf überschüssiges condensiertes Natrium erzeugt werden. Das elektrolytisch erzeugte Chlor entweicht durch Kanal *K*. Um das Entweichen von Chlor zu verhindern, wird der Druck in dem Tiegel *A* etwas unter Atmosphären-Druck gehalten. Die Tiegel *A* und *B* werden gesondert durch Regenerativ-Gasöfen erhitzt, so dass sie auf die verschiedenen nothwendigen Temperaturen gebracht werden können. Statt mit den Tiegeln *B* können die Tiegel *A* direct mit anderen Apparaten verbunden werden, in denen dampfförmiges Aluminiumchlorid erzeugt wird. Zum Heben und Umstürzen der Tiegel *A* dienen Greifzangen. Sie sind an Gleitstangen befestigt und diese an pendelnden Armen eines Wagens, der auf Trägern über den Tiegeln hinfährt. Der ebenfalls oben angebrachte Beschickungs-Mechanismus ist mit doppelten Klappen zur Chargierung jedes Tiegels mit abgemessenen Mengen Rohmaterial versehen. Verfahren und Apparat können auch zur Darstellung von Magnesium, Barium, Calcium, Chrom etc. benutzt werden. Ein ähnliches Verfahren ist schon vorher Jablochkow[1]) patentiert worden.

Nach A. Feldmann[2]) soll man bei der Elektrolyse einer Verbindung von Fluoraluminium mit einem Alkalifluorid unter Zusatz von Chloralkalien im geschmolzenen Zustande oder bei der chemischen Einwirkung von Alkalimetallen nur ein Drittel oder die Hälfte des in dem Fluor-

[1]) Vgl. Lum. él. (1888) 29, 430. — [2]) D. P. 49.915 vom 24. 7. 1887; E. P. 12.575 vom 16. 9. 1887.

Digitized by Google

aluminium enthaltenen Metalles gewinnen. Eine vollständige Trennung des Aluminiums aus dessen Fluorid lässt sich jedoch erzielen, wenn man die Verbindung des letzteren mit den Fluoriden der alkalischen Erden oder mit Fluorzink zu dem Verfahren anwendet und dabei der Schmelze Erdalkalichloride (am besten Strontiumchlorid) zusetzt, die dazu dienen, unter Abgabe von Chlor das vom Aluminium abgeschiedene Fluor aufzunehmen, sowie die Schmelze leichtflüssiger zu machen. Die besagten Doppelfluoride gewähren außer dem obigen noch den Vortheil, dass sie sich durch Chloraluminium oder durch schwefelsaure Thonerde regenerieren lassen. Als Beispiel kann die elektrolytische Behandlung der Doppelverbindung Aluminiumstrontiumfluorid dienen. Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung:

$$(Al_2F_6 + 2\,SrF_2) + 3\,SrCl_2 + x\,SrCl_2 = 2\,Al + 6\,Cl + (5\,SrF_2 + x\,SrCl_2).$$

Nach Entfernung des ausgeschiedenen Aluminiums wird die rückständige Masse zu ihrer Regeneration mit einer wässerigen Lösung von Aluminiumchlorid im Verhältnis von 1 Äqu. desselben zu 5 Äqu. Strontiumfluorid versetzt, gekocht und eingedampft und dadurch die ursprüngliche Schmelze wieder hergestellt, wie sich aus folgender Gleichung ergibt:

$$5\,SrF_2 + x\,SrCl_2 + Al_2Cl_6 = Al_2F_6 + 2\,SrF_2 + 3\,SrCl_2 + x\,SrCl_2.$$

In gleicher Weise wie das Aluminiumstrontiumfluorid verhalten sich bezüglich der elektrolytischen Behandlung und der Regeneration die Doppelfluoride des Aluminiums mit Barium, Calcium und Magnesium, nicht aber das Aluminiumzinkfluorid. Durch Anwendung von negativen Elektroden aus Metall, z. B. Kupfer, Eisen u. s. w., bei der

Digitized by Google

Elektrolyse, sowie durch Zusatz solcher Metalle zur Schmelze bei der Reduction durch Metalle kann die entsprechende Aluminiumbronze oder können Aluminiumlegierungen überhaupt erhalten werden. Je nach der Höhe der angewendeten Temperatur für die Schmelze ist, um letztere leichtflüssiger zu machen, ein Zusatz von Chlorkalium erlaubt. Jedes andere Chloralkali ist unstatthaft.

Patentansprüche: 1. Das Verfahren zur Darstellung von Aluminium, bestehend in der elektrolytischen Zersetzung der geschmolzenen Verbindungen von Aluminiumfluorid mit den Fluoriden von Barium, Strontium, Calcium und Magnesium oder in der chemischen Zersetzung der Verbindungen des Aluminiumfluorids mit den Fluoriden von Barium, Strontium, Calcium, Magnesium und Zink durch geeignete Metalle, in beiden Fällen unter Hinzufügung eines Erdalkalichlorids zur geschmolzenen Masse. 2. Die Regeneration der bei dem in Anspruch 1. charakterisierten Verfahren entstehenden Rückstände durch Behandlung derselben mit Aluminiumchlorid oder Aluminiumsulfat, geeignetenfalls nach Auswaschen des in den Rückständen enthaltenen löslichen Salzes.

Nach einem anderen Vorschlage desselben Erfinders[1]) wird der Halogenidschmelze ein Oxyd eines Erd- oder Erdalkalimetalles zugesetzt, dessen Radical elektropositiver ist als die zu gewinnenden Metalle. Auf diese Weise lässt sich z. B. Magnesium gewinnen aus Chlormagnesium-Chlorkalium unter Anwendung von Calciumoxyd und Aluminium aus Chloraluminium-Chlornatrium durch Vermittlung von Calciumoxyd. Flussspat kann zugesetzt werden.

Patentanspruch: Bei der Herstellung von Aluminium, Magnesium, Calcium oder Strontium aus dem Haloidsalze des zu gewinnenden Metalles durch den elektrischen Strom der Zusatz von Magnesia, Kalkerde, Strontian oder Baryt, und zwar der Zusatz von einem solchen dieser Oxyde, dessen Metall elektropositiver ist als das zu gewinnende Metall.

W. Hampe[2]) brachte ein Gemenge von Kryolith und

[1]) D. P. 50.370 vom 29. 6. 1888; E. P. 9783 vom 5. 7. 1888; F. P. 191.610; R. P. vom 20. 7. 1888. — [2]) Chem.-Z. (1888) 12, 391.

Digitized by Google

etwas eines vorher zusammengeschmolzenen Gemisches von 7 Th. Kochsalz und 9 Th. Kaliumchlorid geschmolzen in einen Kohlentiegel, dessen Boden mit flüssigem Kupfer bedeckt war. Bei der Elektrolyse mit 12 großen Eisen-Zink-Elementen stieg Natrium in die Höhe und verbrannte, ohne Kryolith zu reducieren. Der Kupferregulus enthielt nach dem Versuche eine kaum nachweisbare Spur von Aluminium.

L. Q. und A. Brin[1]) verwenden Ströme von hohem oder von niederem Potential. Im ersteren Falle taucht die Kathode in die Schmelze oder in das Metall, das mit dem Aluminium legiert werden soll, während die Anode sich höher befindet, so dass ein Bogen zwischen ihr und der Oberfläche der Schmelze übergeht. Etwas Aluminium verdampft und wird in Condensatoren der Einwirkung eines Stromes von inertem Gase unterworfen. Im zweiten Falle werden beide Elektroden in das feurigflüssige Bad getaucht, so dass nur Elektrolyse stattfindet. Die Kathode kann in einen inneren Tiegel tauchen, in dem sich das geschmolzene Legierungs-Metall befindet.

W. Diehl[2]) stellt zunächst ein Doppelfluorid des Aluminiums mit Natrium oder anderem Alkali oder Erdalkali von der Formel $Al_2 F_6 . Na F$ durch Zusammenschmelzen von Natriumfluorid (oder gewöhnlichem Doppelfluorid) mit Alaun und Natriumsulfat her, wäscht das Sulfat fort und schmilzt mit Alkalichlorid und Flussspat in einem Tiegel. Die beiden Elektroden sind theilweise durch ein Diaphragma getrennt. Die Kathode kann aus Kohle oder aus Blei, Eisen etc. bestehen. Im letzteren Falle erhält man eine Legierung, aus der Aluminium durch Schmelzen, Oxydation, Sublimation oder die Einwirkung von Schwefel gewonnen wird.

[1]) E. P. 15.508 vom 29. 10. 1888. — [2]) E. P. 813 vom 16. 1. 1889; F. P. 192.927 vom 15. 1. 1889.

Digitized by Google

Die Herstellung der Legierung mit Eisen geschieht[1]) zweckmäßig auf elektrolytischem Wege, indem man das Eisen als Kathode benutzt. Als Bad für die Elektrolyse kann man eine Halogenverbindung des Aluminiums oder sein Oxyd benutzen. So kann man beispielsweise Aluminiumnatriumfluorid anwenden, dem man einen Zuschlag von Bariumfluorid gibt, um einen leicht schmelzbaren Fluss zu erzielen. Bei der Ausführung des Verfahrens operiert man derart, dass man eine große Stromstärke auf eine kleine Kathodenoberfläche (DK, $qcm = 3—5$ A). einwirken lässt und erhält in diesem Falle eine leicht schmelzbare, von der Kathode abtropfende Legierung, die circa 90% Aluminium enthält. Die Abscheidung des Aluminiums aus der Legierung kann entweder durch Erhitzen (vortheilhaft unter Zusatz eines Gemenges gleicher Theile Natriumnitrat, Kalium- und Natriumchlorid) oder durch Schmelzen mit Schwefel bewirkt werden. Im ersteren Falle erhält man aus $Al_9\ Fe$ eine Legierung $Al_3\ Fe$ (70%ig), die, in passende Form gestanzt, wieder als Kathode in den Process eingeführt wird, um sie von neuem mit Aluminium elektrolytisch anzureichern. Statt der Legierungen des Aluminiums mit Eisen kann man noch die mit Kupfer, Nickel, Kobalt anwenden.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung des Aluminiums dadurch, dass man zunächst eine Legierung desselben mit Eisen herstellt, die mehr als 70% Aluminium enthält, und letztere durch Erhitzen spaltet in geschmolzenes Aluminium und in eine an Aluminium ärmere Legierung oder durch Schwefel spaltet in Schwefeleisen und Aluminium. 2. Bei dem im Patentanspruche 1. bezeichneten Verfahren die Anwendung einer Legierung, die weniger als 70% Aluminium enthält, als Kathode für die elektrolytische Abscheidung des Aluminiums.

Man[2]) kann sich auch zur Abscheidung des Aluminiums der Legierungen mit Blei und Antimon bedienen. Zweckmäßig

[1]) D. P. 59.406 vom 8. 1. 1890. — [2]) D. P. 62.353 vom 2. 5. 1890; Zusatz zu D. P. 59.406.

Digitized by Google

stellt man diese Legierungen elektrolytisch dar, indem man diese geschmolzenen Metalle als Kathode anwendet. Nur muss man eine von der Schmelze isolierte Zuleitung zu ihnen herstellen. Das Aluminium wird aus den Legierungen mit Blei abgeschieden durch Erhitzen oder Oxydation durch Alkali- oder Erdalkalinitrate oder Behandeln mit Schwefel, aus den Legierungen mit Antimon durch Destillation.

Patentanspruch: Das in dem Patente Nr. 59.406 beschriebene Verfahren dahin ergänzt, dass zur Darstellung des Aluminiums auch die Legierungen desselben mit Blei und Antimon Verwendung finden, und zwar derartig, dass die Bleilegierungen behufs Oxydierung des Bleies mit Nitraten oder behufs Schwefelung desselben mit Schwefel zusammengeschmolzen, wohingegen die Antimonlegierungen behufs Verdampfung des Antimons der Destillation unterworfen werden.

Der Apparat von J. L. E. Daniel[1]) zur beständigen Erneuerung der Schmelze setzt sich zusammen aus einem Ofen *A* (Fig. 22), dem aus Metall hergestellten Zersetzungsgefäß *B* und dreien in je besonderer Kammer *C D E* angeordneten stehenden Retorten aus feuerfestem Thon, die am zweckmäßigsten aus einzelnen aufeinander gestellten Stutzen zusammengesetzt sind. Die Retortenkammern communicieren sowohl unter sich, wie durch Zug *f* mit der Feuerung und in E^x vermittelst des Dampfstrahlexhaustors E^3 mit der Esse, so dass die Feuergase durch sie hindurch circulieren müssen. Die Heizung des Ofens erfolgt durch Generatorgase, die mit der Verbrennungsluft durch A^1 zugeführt werden. Unterhalb des Zersetzungsgefäßes erstreckt sich ein mit demselben durch Öffnungen verbundenes Rohr B^1, in dem auf der durchgehenden Welle *b* feste Rührflügel so schnell rotieren, dass die Massetheilchen der Schmelze wenigstens einmal alle Minuten ihre Lage ändern. *F* sind die aus Kohle bestehenden Anoden und *H* die aus Metall (am zweck-

[1]) D. P. 50.054 vom 2. 4. 1889; E. P. 4169 vom 9. 3. 1889.

Digitized by Google

mäßigsten Aluminium) bestehenden Kathoden. Jede Anode *F* ist von einer Porzellanzelle *G* umgeben, in welche die Kathode eintaucht. Die Zellen *G* sind durch Röhren *g* mit Ablei-

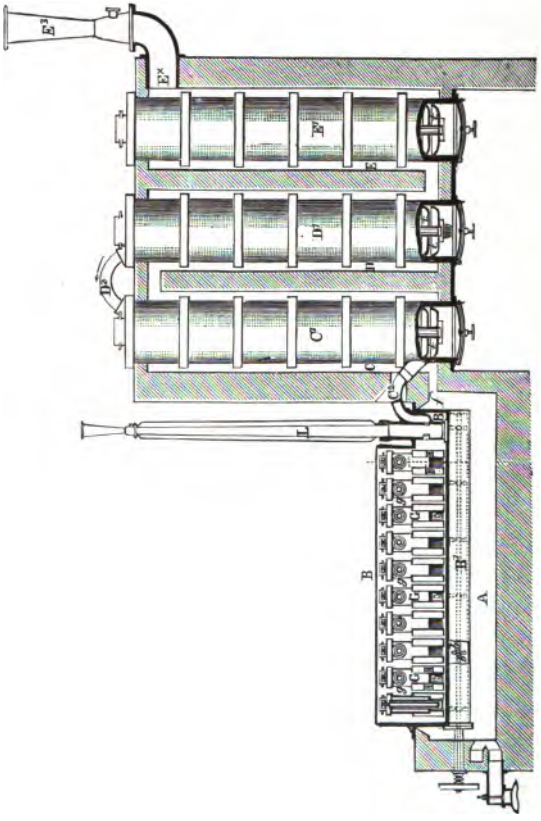


Fig. 22.

tungsrohren verbunden, die an den Außenseiten des Zersetzungsgefäßes angeordnet sind und in den unteren Theil der mittleren Retorte D^1 einmünden. Diese communiciert oben durch Rohr D^2 mit dem Obertheil der vordersten Retorte C^1.

Digitized by Google

Diese ist am Untertheil durch ein Rohr C^2 wiederum mit dem Zersetzungsgefäß in Verbindung, und zwar mündet C^2 unterhalb des Spiegels der aus Chloraluminium-Chlornatrium bestehenden Schmelze ein. Die Retorten D^1 und C^1 werden mit trockener Thonerde und Kohle im Gemisch gefüllt. Am zweckmäßigsten bringt man das Gemisch in die Form von etwa 5 *cm* dicken Kugeln und lagert diese in den Retorten auf übereinander angeordneten trogartigen Platten *t*. Indess kann man auch von letzteren absehen und die Kugeln direct die Retorten ausfüllen lassen. Die hintere Retorte E^1 dient zum Trocknen der Kugeln. Das infolge von deren Zersetzung durch den elektrischen Strom aus der Schmelze sich ausscheidende Aluminiummetall lagert sich mit etwas Salz auf den Kathoden *H* ab. Dagegen ziehen die an den Anoden sich entwickelnden Dämpfe von Chlor und Chloraluminium durch *g* und *J* nach der Retorte D^1 ab. Sie durchstreichen diese und die Retorte C^1. Es bildet sich auf diesem Wege durch Einwirkung des Chlors auf die Thonerde dampfförmiges Chloraluminium, das nun zusammen mit dem aus der Schmelze entwickelten Chloraluminiumdampf durch C^2 in die Schmelze zurücktritt. Infolgedessen findet eine ständige Regenerierung der Schmelze statt. Die in den Retorten C^1 D^1 erzeugten anderen Gase entweichen durch den zwischen C^2 und *B* eingeschalteten Condensator *L*. Die Porzellanzellen *G* müssen so lang sein, dass das entwickelte Chlor und die Chloraluminiumdämpfe sich nicht unten durchdrängen können, sondern sicher nach D^1 abziehen. Gewünschtenfalls kann man die Heizung der Retorten C^1 und D^1 auch durch eine besondere Feuerung bewirken.

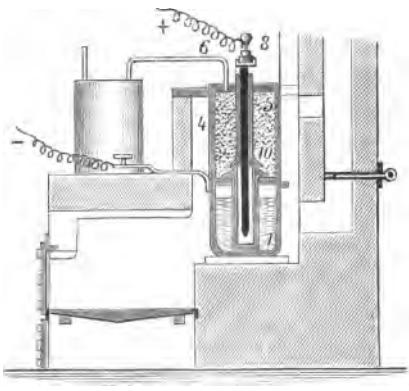
Patentanspruch: Bei der elektrolytischen Gewinnung von Aluminiummetall aus Chloraluminium-Chlornatrium unter continuierlicher Regenerierung der Schmelze durch Einwirkung der aus letzterer entwickelten Chlor- und Chloraluminiumdämpfe auf ein heißes Gemenge von Thonerde

Digitized by Google

und Kohle und Rückleitung der hierbei gebildeten Producte in die Schmelze ein Apparat, bestehend in der Combination des mit Rührwerk $b\,b^x$ versehenen Zersetzungsgefäßes B, den mit den Porzellanzellen G communicierenden Ableitungen $I\,I$ und den feuerfesten, untereinander communicierenden, geheizten Retorten $C^1\,D^1$ zur Aufnahme des Gemisches aus Thonerde und Kohle, von denen die eine mit $I\,I$, die andere mit dem Schmelzgefäße unterhalb des Niveaus der Schmelze communiciert, mit oder ohne Einschaltung eines Condensators L in die nach dem Schmelzgefäße führende Rückleitung.

D. Dixon[1]) erhitzt und zersetzt in einem Tiegel, der die negative Elektrode bildet, eine Mischung der Chloride von Kalium, Natrium und Magnesium durch den Strom. An der Kathode steigt das Magnesium in die Höhe; das Chlor entweicht aus dem äußeren Anodenraum in eine Kammer und Retorte, in der es auf eine Mischung von Kohle, Thonerde und Kochsalz einwirkt, wodurch sich Aluminium-Natriumchlorid bildet. Dieses wird flüssig erhalten und auf den oben erweiterten Kathodenraum geleitet, wo das aufsteigende Magnesium das Aluminium ausscheidet. Die Anode 8 (Fig. 23) befindet sich in einer Röhre aus feuerbeständigem Material und reicht in die durchlöcherte Zelle 1. In der Retorte 4 erzeugt das Chlor das zu reducierende Salz. Durch Rohr 6 entweicht Kohlensäure.

Fig. 23.



C. Netto[2]) wendet bei der Behandlung von Aluminium-

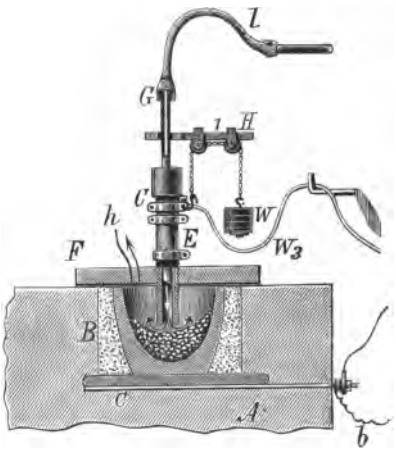
[1]) E. P. 16.794 vom 24. 10. 1889. — [2]) E. P. 359 vom 8. 1. 1889; B. P. 76.860.

Digitized by Google

verbindungen, wie Kryolith, durch Elektricität oder durch Elektricität und Erhitzen mit Kohle zuerst eine fractionierte Reduction an, um die Unreinigkeiten zu entfernen.

T. L. Willson[1]) führt während der Schmelzung und Reduction der Aluminiumerze Kohlenwasserstoff, z. B. gewöhnliches Gas, in den Tiegel ein, damit der Sauerstoff nicht Kohle und Tiegel angreife (nicht neu!). Der Tiegel *B* (Fig. 24) steht auf einer Kohlenplatte *C* im feuerfesten Herd *A*. Von oben taucht durch den Deckel *F* der negative Kohlenstab *E* ein, der hohl ist und durch ein Gewicht *W* ausbalanciert sein kann. Er ist durch eine Eisenröhre *G* und ein biegsames Rohr *I* mit einem Gasbehälter verbunden, in den während der Operation Leuchtgas gepumpt wird. Die Verbrennungsproducte entweichen durch Loch *h* im Deckel. Die Verbindung der Kohlenplatte *C* mit dem positiven Pole der Dynamo wird durch die aufgebolzte Metallstange *b*, die mit dem negativen Pole durch eine Klemme bei *C* und ein Kabel hergestellt. Die zahlreichen Litzen W_3 des letzteren gehen getrennt durch Löcher in einer Stange, so dass ein biegsamer Leiter erhalten und eine freie Einstellung der Elektrode ermöglicht wird. Zur Herstellung von Bronze

Fig. 24.



[1]) E. P. 9361 vom 17. 6. 1890; A. P. 430.453 vom 11. 6. 1890; El. Rev. 29, 376; vgl. Lum. él. (1893) 49, 68; Elektrot. Z. (1891) 12, 414.

Digitized by Google

liegen im Tiegel Kupfer und darüber das Erz (z. B. Korund). Man schmilzt durch den Lichtbogen und stellt das Gas an, das oxydiert wird, oder zerstäubt flüssige Kohlenwasserstoffe oder Kohlenstaub über die Schmelze. Das Kupfer schmilzt und verflüchtigt sich, verdichtet sich wieder an den kalten Wänden und fließt durch das Erz wieder nach unten, indem es sich mit dem reducierten Aluminium legiert. Der Process dauert 15 Min. bis 2 Std. Die besondere Dynamomaschine von Willson für diese Zwecke wiegt 13600 *kg*; der Anker von 60 *cm* Durchmesser 3000 *kg*. Er ruht auf einer Stahlwelle von 12 *cm* Dicke, die auf 38 *cm* Länge in Messing gelagert ist. Kupferstäbe von 970 *qmm* mit Asbest- und Glimmer-Isolierung bilden die Bewicklung des Ankers; die Bürsten liegen auf diesen Stäben. Eine Maschine zu 530 Umdrehungen, 750.000 *W.* und 50 *V.* trägt 3500 *kg* Kupfer. Für große Apparate wird die Elektrode *E* aus vier Kohlenplatten hergestellt, die so durch Kohlendübel und Kohlenkitt verbunden sind, dass in der Mitte ein Gas-Kanal bleibt. Auch ein centrales Gasrohr kann angewendet werden. Das Verfahren ist auch zur Darstellung von Bor, Silicium, Calcium, Chrom, Titan, Kupfer etc. und zum Schmelzen von Eisen und Stahl verwendbar. Statt Kohlenwasserstoff einzuleiten kann man[1]) die Thonerde mit Pech, Theer, Paraffin etc. mischen und erhitzen, bis ein trockenes Pulver entsteht. Die Beimischung der feingepulverten Kohle zu den geschmolzenen Oxyden verhindert[2]) ein Aufspritzen der Schmelze, so dass die Maschinen nicht durch Kurzschluss zwischen den Elektroden leiden können.

Der Willson-Process wird von der Willson Aluminium Company in Spray, N. C., ausgeführt, wirft aber wenig Aluminiumlegierungen auf den Markt.

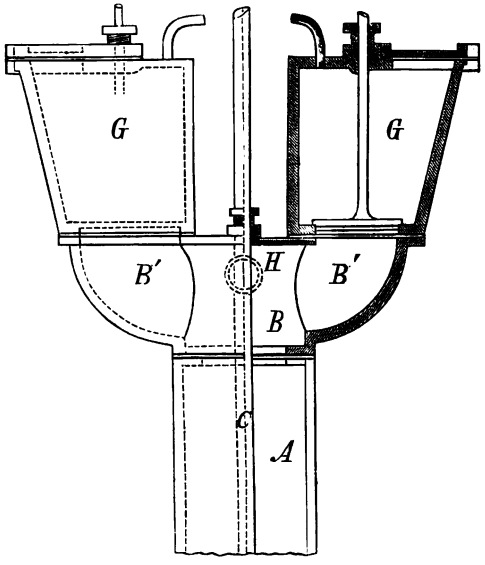
[1]) E. P. 21.696 vom 28. 11. 1892; A. P. 486.575; vgl. a. E. P. 4757 (1891). — [2]) E. P. 21.701 vom 28. 11. 1892; vgl. A. P. 492.377.

Digitized by Google

Bei der Elektrolyse geschmolzener Haloid-Salze bringt G. O. Rennerfelt[1]) die Kathode in einem Gefäße aus Porzellan oder Kohle an, das durch eine Vorlage mit einer Luftpumpe zur Erzeugung verminderten Drucks verbunden ist. Alt![2])

Aus Kryolithdämpfen gewinnt M. A. Brogowski[3]) das Aluminium durch Natriumdämpfe. Der Apparat (Fig.

Fig. 25.



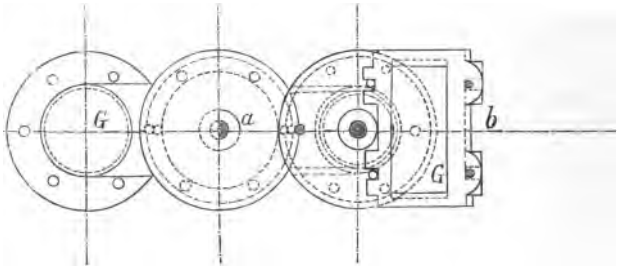
25 und 26) besteht aus einem innen 2 *m* hohen Generator, der vor der Flamme durch einen feuerfesten Cylinder geschützt ist. Auf dem oberen Flantsch des Generators ist hermetisch der Kasten *B* angeschraubt. Dieser besitzt zwei

[1]) E. P. 13.024 vom 19. 8. 1890; Sch. P. 2155 vom 8. 1. 1889. — [2]) Vgl. S. 103. — [3]) D. P. 59.240 vom 13. 12. 1890; vgl. H. C. Bull & Co. und H. C. Bull, S. 105.

Digitized by Google

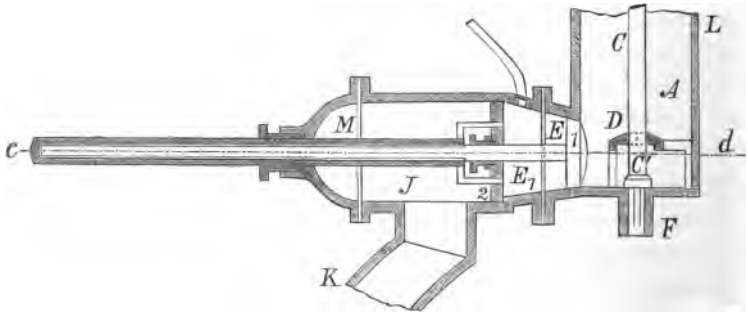
Seitenröhren B^1 und B^1, die zwei gusseiserne Füller $G\,G$ tragen. Das Rohr H führt in einen Condensator; das gebogene Ende des Rohres I ist bis zum Niveau der Öffnung K verlängert und taucht in Paraffin, das sich in

Fig. 26.



einem besonderen Gefäß befindet. Dieses Paraffin hat dieselbe Temperatur ($+ 150^0 - + 200^0$ C.) wie das Paraffin

Fig. 27.

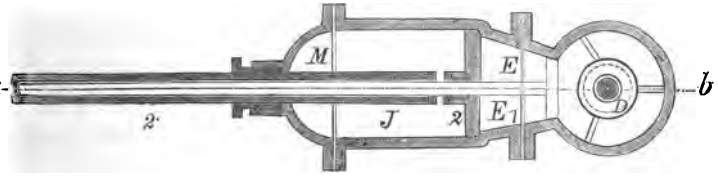


im Condensator. Der obere Boden des Kastens B (Fig. 27 und 28) trägt eine Asbeststopfbüchse, in der sich bei hermetischer Absperrung die eiserne Stange C bewegt, deren unteres Ende mit einem Absperrventil C^1 versehen ist, mit dem die Einmündung des Rohres F in den Generator geschlossen oder geöffnet werden kann, je nachdem man

Digitized by Google

die Stange C herunter- oder hinaufschiebt. Genau über der Einmündung F ist ein Vertheiler D angebracht. Um den Generator, ohne ihn aus dem Feuer herauszunehmen, ausleeren zu können, ist an seinem unteren Theile, da, wo die Öffnung in der Verticalwand sichtbar ist, ein konisches Rohr E angeschweißt, dessen Flantsch mit einem Ausleerungsapparat J hermetisch zusammengeschraubt ist. Die Absperrklappe 1 ist bestimmt, den Ausgang vom Generator hermetisch zu machen. Da es aber unmöglich ist, den heißen, gelbrothen Generator mit Hilfe einer einzigen Klappe hermetisch zu verschließen, so ist am Konus E ein Cylinder J angeschraubt. Das andere Ende des Cylinders bildet eine

Fig. 28.



gusseiserne Halbkugel, die mit einer Asbeststopfbüchse versehen ist. In dieser Stopfbüchse bewegt sich eine rohrartige Stange 2^1, die die Hilfsklappe 2 in Bewegung setzt. Die Klappe 2 trägt auch eine Stopfbüchse, in der sich die Stange 1^1 bewegt, die mit der Klappe 1 ein Ganzes bildet. Von der untersten Stelle des Cylinders J zweigt sich ein kreisförmiges Ablassrohr K ab. Wenn die Lage der beiden Absperrklappen 1 und 2 eine solche ist, wie die Zeichnung angibt, so ist der Generator geschlossen, und es bleibt nur noch übrig, durch das Rohr L das geschmolzene Salz einzuführen. Zum Entweichen der Luft kann noch in der Nähe von Rohr L ein besonderes Auslassröhrchen vorgesehen werden. Man muss vor allem dafür sorgen, dass die Klappen 1 und 2 gut geschlossen sind, der Konus E mit geschmolzenem

Digitized by Google

Salze gefüllt ist, dass die Hähne des Rohres L und des zur Entweichung der Luft dienenden zugemacht sind, und dass die Einmündung des Rohres F in den Generator mit dem Ventil C^1 abgesperrt ist. Man füllt den Generator A bis zur Hälfte mit Kryolith, das vorher in einem Flammofen geschmolzen worden ist. Wenn man die Hähne des Rohres F und das Ventil C^1 öffnet, so dringt das in einem besonderen Apparat geschmolzene Natrium unter dem Drucke seiner eigenen Schwere in den unteren Theil des Generators und verdampft in Gegenwart des geschmolzenen Kryoliths, steigt dann empor und vertheilt sich in mehrere Ströme dermaßen, dass die ganze Masse von Kryolith gleichmäßig von den Natriumdämpfen durchströmt wird. Der chemische Process fängt jetzt an und setzt sich mit großer Energie fort. Die Natriumdämpfe, die keine Zeit hatten, in die chemische Verbindung einzutreten, erheben sich aus der Masse des geschmolzenen Kryoliths und strömen theilweise infolge der eigenen Spannung, theilweise unter dem Einfluss des Paraffins in dem verlängerten Rohre J in den Condensator über, wo sie sich unter dem Paraffin ansammeln. Jeder Verlust an Natrium wird dadurch unmöglich. Wenn die Dämpfe des Natriums die Kryolithcolonne genügend lange durchströmen, so scheiden sie beinahe alles Aluminium aus. Es ist nach Erf. offenbar, dass man durch dieses Verfahren das Minimum des Natriums verbraucht, um das Maximum von Aluminium zu erhalten.

Patentansprüche: 1. Apparat zur Gewinnung von Aluminium, dadurch gekennzeichnet, dass die in einem Flammofen geschmolzene Soda mit der Kohle in einem Generator mittelst eines Rührwerkes $E\,E$ so lange zusammengemischt wird, bis die Soda zerlegt ist, wobei die Füller $G\,D$ in Verbindung mit dem Schachte M ein Nachfüllen des Generators ohne Unterbrechung des Processes ermöglichen, während ein Kohlenoxydreservoir das Eindringen der Luft in den Generator verhindert, wodurch jeder Verlust an Metall vermieden wird (Fig. 25). 2. Bei dem unter 1.

Digitized by Google

gekennzeichneten Apparate behufs Extrahierung von Aluminium aus dem in einem Flammofen geschmolzenen Kryolith mittelst Natriumdämpfe die Anordnung eines Vertheilers *D* (Fig. 27 und 28), eines Leerwerkes *J* und eines Condensators *H* in solcher Weise, dass die Natriumdämpfe durch den Vertheiler zur gleichmäßigen Durchströmung des Kryoliths gezwungen werden und, soweit sie nicht gebunden sind, sich in dem Condensator ansammeln, während ein Leerapparat *J* (Fig. 27 und 28) mit Klappen 1 und 2 ein Entleeren des Generators gestattet, ohne denselben aus dem Feuer herauszuziehen.

Niewerth[1]) mischt Aluminium- oder Siliciumchlorid-Dampf mit einem verflüchtigten Reductionsmittel, z. B. Zink, und setzt das Gemenge elektrischen Entladungen aus.

Von reinen (silicium- und eisenfreien) Rohmaterialien[2]) geht L. Grabau[3]) aus. Er unterwirft ein Gemisch von Fluoraluminium mit Soda oder anderen basischen Stoffen, als Ätznatron, Ätzkali, Potasche, die sämmtlich leicht frei von Eisen und Silicium hergestellt werden können, in nachstehend beschriebener Weise der Elektrolyse. In einem Behälter schmilzt man mit Hilfe des elektrischen Lichtbogens Kryolith und trägt während der Elektrolyse in dieses flüssige Bad eine Mischung von Fluoraluminium und Soda, die hier als Beispiel gelten soll, im bestimmten Verhältnis nach Maß des sich ausscheidenden Aluminiums ein. Von den hierfür zu verwendenden Elektroden besteht wenigstens die positive aus Kohle, während die negative aus Metall, z. B. aus Aluminium, bestehen kann. Das Mischungsverhältnis zwischen Fluoraluminium und Soda kann man so wählen, dass neben Aluminium im wesentlichen Fluornatrium oder im wesentlichen Fluoraluminium-Fluornatrium (Kryolith $Al_2F_6 6NaF$) gebildet wird; man kann auch jedes Mischungsverhältnis anwenden, das zwischen diesen beiden Grenzfällen liegt,

[1]) A. P. 9219 (1891); vgl. a. E. P. 11.382 (1892). — [2]) Vgl. vorher S. 92. — [3]) D. P. 62.851 vom 13. 6. 1891; E. P. 10.090 vom 13. 6. 1891.

Digitized by Google

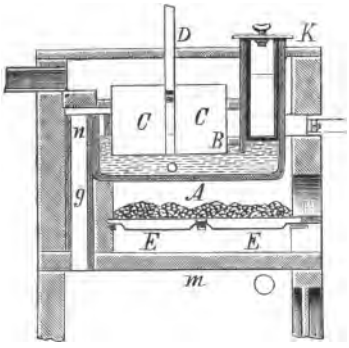
die sich durch folgende Gleichungen veranschaulichen lassen:

1. $2\,Al_2F_6 + 6\,Na_2CO_3 + 3\,C = 4\,Al + 12\,NaF + 9\,CO_2$,

2. $4\,Al_2F_6 + 6\,Na_2CO_3 + 3\,C = 8\,Al + 2(Al_2F_6\,6\,NaF) + 9\,CO_2$.

Man kann auch Potasche oder Alkali zusetzen. Außer der Reinheit des Aluminiums ist es für dieses Verfahren wesentlich, dass man ein wertvolles Nebenproduct, wie Kryolith, gewinnen kann. Man kann das leicht und vortheilhaft herstellbare Aluminiumoxyfluorid (Al_2OF_4) an Stelle des Fluoraluminiums in gleicher Weise anwenden.

Fig. 29.



Patentanspruch: Darstellung von Aluminium unter gleichzeitiger Erzeugung von Fluoralkali, beziehungsweise Fluoralkali-Fluoraluminium (Kryolith) durch Elektrolyse einer Mischung von Fluoraluminium oder Aluminiumoxyfluorid und Alkali, beziehungsweise Alkalicarbonaten.

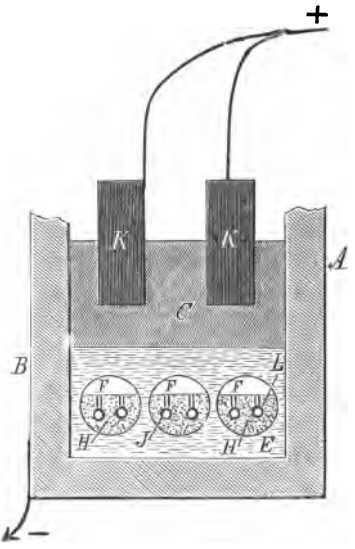
Der Apparat von C. A. Faure[1]) besteht aus einem gusseisernen Behälter *A* (Fig. 29), der mit feuerfesten Steinen ummauert und über der Feuerung *E* angebracht ist. *C* sind die Anoden. Die aus Chamottesteinen gebildete Abtheilung *B* gehört zur inneren Bekleidung, die den oberen Theil der Zelle vor der Einwirkung des Chlors schützen soll. Das Chlor wird durch Röhren *n*, *g* nach der Kammer *m* geleitet, wo sich auch mitgerissenes Chlorid niederschlägt. Der aus

[1]) F. P. 213.979 vom 8. 6. 1891; E. P. 11.134 vom 30. 6. 1891; B. P. 78.213.

Digitized by Google

geschmolzenem Aluminium - Natrium - Chlorid bestehende Elektrolyt wird in gleicher Höhe und Stärke durch Aluminumchlorid-Patronen K gehalten, die schmelzen und ins Bad fließen, wenn das Niveau fällt. Ist genügend Aluminium ausgeschieden, so wird das Salz entleert und die Hitze so lange verstärkt, bis das geschmolzene Metall aus dem Stichloch abfließt.

Fig. 30.



Ferrosiliciumaluminiumlegierungen, die durch den elektrischen Strom erhalten werden sollen, beschreibt Bernard[1]).

Bei dem Ofen von H. H. Frei[2]) werden besondere Heizkörper in Form von Röhren, Muffeln, Retorten u. s. w. durch den Ofen hindurch oder in ihn hineingelegt. In diesen Heizkörpern wird die Wärme durch Verbrennung von Kohle, Koks, Gas u. s. w. erzeugt. Die Zeichnung Fig. 30 gibt eine Ausführungsform dieser Neuerung. A ist ein Ofenmantel z. B. aus Eisen, B der Ofen selbst und zugleich Kathode. C ist der Elektrolyt, E das Metall, F sind die Heizkörper mit ihren Stopfbüchsen, H und J Leitungen für Gas und Luft, die von Gasregeneratoren und Luftwärmern gespeist werden können und in feuerfester Masse L liegen; K sind Anoden. Bei dieser neuen Art der Wärmezufuhr ist einerseits der Mantel des Ofens von den Feuergasen über-

[1]) F. P. 215.018 vom 21. 7. 1891. — [2]) D. P. 67.981 vom 1. 9. 1892; E. P. 15.887 vom 5. 9. 1892.

Digitized by Google

haupt gar nicht berührt. Er kann also auch nicht durchbrennen, und ein Auslaufen des Bades infolge Zerstörung des Mantels kann nicht eintreten, wie dies bei äußerer Heizung so oft der Fall ist. Andererseits ermöglicht es die neue Art der Wärmezufuhr, dass das zu den oben erwähnten Heizkörpern verwendete Material selbst gegen den chemischen Angriff des Elektrolyten geschützt werden kann, insofern die Heizkörper mit geschmolzenem Metall umgeben werden können. Schmelzflüsse, die das Material der Heizkörper angreifen, können bei dem neuen Ofen von den Heizkörpern ganz geschieden werden. Diese Trennung geschieht durch das zu Boden sinkende geschmolzene Metall. Ferner kann das geschmolzene Metall als Scheidungsmittel zwischen Heizkörper und Elektrolyten verwendet werden. Metall hat den großen Vortheil der guten Wärmeleitungsfähigkeit. Diese Verwendung des geschmolzenen Metalles als Übertrager der Wärme ist außerdem umso wichtiger, als es einzelne Elektrolyte gibt (z. B. Kryolith), die alle sonstigen Materialien, metallische wie nicht metallische, ohne Ausnahme bei Rothglut zerfressen. Wenn aber, wie bei obiger Ofenconstruction, das ausgeschiedene Metall selbst den Wärmeübertrager bildet, arbeitet die ausscheidende Wirkung des Stromes diesem chemischen Angriff der Elektrolyten entgegen, da das Metall ja zu gleicher Zeit auch die Kathode bildet, an der sich immer wieder neues Metall ausscheidet.

Patentansprüche: 1. Ein Ofen zur elektrolytischen Gewinnung von Metallen auf feurig-flssüigem Wege, dem durch besondere, ins Innere des Ofens eingelegte Heizkörper Verbrennungswärme zugeführt wird. 2. Bei innerer Heizung nach Anspruch 1. die Verwendung des ausgeschiedenen Metalles selbst als Übertrager der Verbrennungswärme an den Elektrolyten in der Weise, dass das Metallbad im Ofen so hoch gehalten wird, dass es die Heizkörper bedeckt.

Die Zuführung des Stromes von oben zur Kohlenelektrode verursacht einen beträchtlichen Spannungs- und

Digitized by Google

Energieverlust. Deshalb will H. H. Frei[1]) der Kohle den Strom ganz unten unmittelbar über dem Bade zuführen. Dies wird dadurch möglich, dass man zur Fassung große Metallmassen verwendet, die gut gekühlt werden (Wasser, kalte Luft), oder es kann schon allein die große Metallmasse der Fassung und deren Form (große Oberfläche) genügen, um durch die daran vorbeiströmende Luft des Arbeitsraumes die gewünschte Kühlung zu erreichen. Diese Fassung kann sogar in das geschmolzene Bad eintauchen, ohne zerstört zu werden. Es bildet sich nämlich um sie herum eine feste Kruste[2]) aus dem Material des geschmolzenen Elektrolyten, die dann das Metall der Fassung gegen den elektrischen und chemischen Angriff des Bades schützt, weil die Elektrolyte in festem Zustande den elektrischen Strom nicht leiten. Eine solche, aus großen Metallmassen bestehende Fassung schützt zugleich die Kohle selbst gegen ein Verbrennen und Absanden außerhalb, d. h. über dem Bade. Die den unteren Theil der Kohle umgebenden Metallmassen sind mit der von der Dynamomaschine kommenden Zuleitung des Stromes direct metallisch verbunden. Sie können auch zugleich als Träger der Elektrode dienen, indem sie auf den Rändern des Ofens isoliert aufliegen. Wenn die Kohle im Bade allmählich verzehrt wird, muss sie zeitweise nachgeschoben werden können. Um dies zu erreichen, ohne die Fassung zugleich tiefer zu stellen, wird die Elektrode an einer besonderen Vorrichtung aufgehängt, die es gestattet, die Kohle zu tragen sowie höher und tiefer zu stellen, während die eigentliche Fassung gelöst ist und auf ihrer Stelle unmittelbar über dem Bade verbleibt. Beispielsweise kann die Kohle an einem gewöhnlichen Flaschenzuge aufgehängt

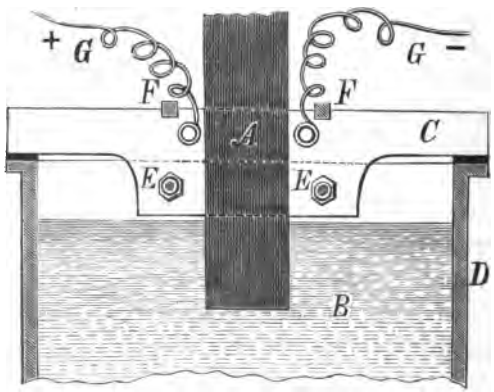
---

[1]) D. P. 70.371 vom 13. 9. 1892; E. P. 16.300 vom 12. 9. 1892. — [2]) Vgl. L. Grabau, S. 105.

Digitized by Google

werden. Fig. 31 gibt ein Beispiel für die Art der Stromzuleitung vermittelst solcher Fassungen. *A* ist der Kohlenblock, *B* die zu elektrolysierende feuerflüssige Masse, *C* sind gusseiserne Platten, deren Arme isoliert auf den Rändern des Ofenmantels *D* aufliegen. Die eisernen Platten werden durch zwei Schrauben *E* an den Kohlenblock seitlich angepresst und an ihrer oberen Kante durch zwei Spreizen *F* immer in gleicher Entfernung gehalten. Der obere Theil

Fig. 31.



der Kohle ist durchbohrt, und durch diese Durchbohrung ist ein Stab geschoben, vermittelst dessen die Kohle an einem Flaschenzuge aufgehängt ist. Die Stromzuleitung *G* ist passend, z. B. durch Schrauben, auf den eisernen Platten *C* befestigt. Wenn die Kohle fast ganz verbraucht und bis auf das letzte Ende bis unten nachgeschoben ist, so nähern wir uns dem Falle, wo kein eigentlicher Stab, sondern ein kurzer Block und schließlich sogar eine horizontal liegende Elektrode ganz oder fast ganz ins Bad eingetaucht ist.

Patentansprüche: 1. Bei feuerflüssiger Elektrolyse das Verfahren, den elektrischen Strom zu den verschiebbaren Kohlenstäben, Platten, Röhren, Blöcken etc. an deren unterem Theile, das heißt unmittelbar

Digitized by Google

über dem feuerflüssigen Bade, zuzuführen. 2. Zur Verhütung einer Zerstörung dieser feststehenden Fassung und Zuleitung zu den verschiebbaren Elektroden die Verwendung gekühlter Metallmassen.

F. A. Gooch und L. W. Waldo[1]) wollen in die Schmelze gebundenen Wasserstoff einführen. Chloraluminium von der Formel $Al_2\ Cl_6 + 12\ H_2\ O$ ist für den Zweck besonders geeignet, da es eins der am leichtesten erhältlichen Salze der wasserhaltigen Chloraluminiumverbindungen ist, ohne besondere Vorsicht benutzt werden kann und einen erheblichen Antheil Wasser besitzt. Die wasserhaltigen Chloride von Aluminium, die auch noch aus anderen Gründen für die Durchführung des Verfahrens besonders geeignet sind, haben den großen Vortheil, dass das Chloraluminium, das in dem Salz enthalten ist, das Bad ergänzt, während das gebundene Wasser in dem Salz nach Zersetzung den für das Verfahren nothwendigen Wasserstoff liefert. Auf beistehender Zeichnung (Fig. 32 und 33) ist als Beispiel eine Anlage dargestellt, die zur Ausführung des Verfahrens geeignet

Fig. 32.

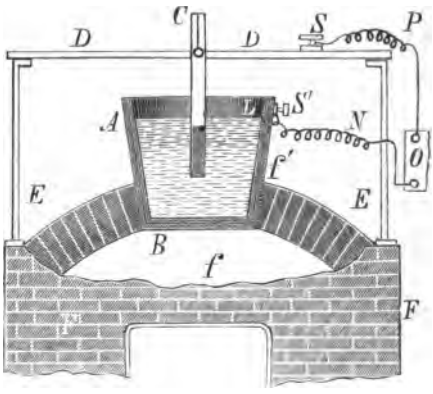
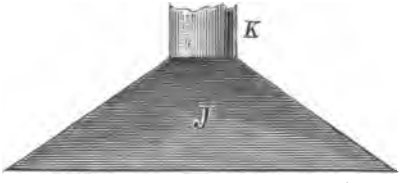


Fig. 33.



[1]) D. P. 82.148 vom 24. 10. 1894; A. P. 527.846—527.851 vom 23. 10. 1894; E. P. 20.615 vom 27. 10. 1894 für J. C. Fell.

Digitized by Google

ist. *F* ist eine Feuerung mit Feuerkiste *f* und Öffnung f^1 in der Decke, in der ein konischer Schmelztiegel *A* eingepasst ist. *S* S^1 sind die Klemmen für die Leiter *P N*. *B* ist das Bad, beziehungsweise die Schmelze in dem Tiegel *A*, durch die der elektrische Strom geschickt wird. In der Praxis wird die Schmelze zweckmäßig dadurch hergestellt, dass man in dem Schmelztiegel *A* in geeigneten Mengenverhältnissen Chloraluminium und das Chlorid eines Alkalimetalles, zweckmäßig von Natrium, oder eines Erdalkalimetalles mit dem Fluorid von Aluminium und dem Fluorid von Natrium schmilzt. Die Ingredienzien werden vortheilhaft in folgenden Mischungsverhältnissen gemischt: Doppelchlorid von Aluminium und Natrium 15 Theile, Kryolith 55 Theile, Chlornatrium 30 Theile; oder Kryolith 55 Theile, Chloraluminium 12 Theile, Chlornatrium 19 Theile, Chlorkalium 14 Theile. Der Schmelztiegel *A* besteht am besten aus einem Eisenkessel, der mit verdichteter Kohle ausgekleidet ist. Diese Kohlenauskleidung *L* dient als Kathode, indem das Eisen des Behälters durch den Leiter *N* mit dem negativen Pol der Elektricitätsquelle verbunden wird. Die Anode *C* ist eine besondere Kohlenelektrode, die zum Theil in die Schmelze *B* eintaucht. Es empfiehlt sich, die Anode *C* an einer Eisenstange *D* aufzuhängen, die über dem Schmelztiegel durch Holzstützen *E* getragen wird. Die Stange *D* ist durch die Leitung *P* mit dem positiven Pol der Elektricitätsquelle verbunden. Es kann erforderlichenfalles auch die Kathode als besondere Kohle ausgebildet werden, die in ähnlicher Weise wie die Anode oder anderswie geeignet aufgehängt wird und zum Theil in die Schmelze eintaucht. Es kann auch eine Anzahl solcher getrennter Kohlen angewendet werden. Das Bad kann geschmolzen und die Schmelze aufrecht erhalten werden, indem man durch eine Feuerung *F* den Tiegel von außen auf schwache Rothglut erhitzt. Es

Digitized by Google

kann das Schmelzen der Bestandtheile des Bades auch in einem besonderen Apparat erfolgen und beim Beginn des Processes die Schmelze in den Tiegel gebracht werden, indem sie in geeigneter Weise flüssig erhalten wird. Weil die Halogene in freiem Zustande der Gesundheit außerordentlich schädlich sind, werden dem Bade von Zeit zu Zeit wasserhaltiges, krystallinisches Chloraluminium $Al_2\ Cl_6 + 12\ H_2\ O$ oder andere geeignete Stoffe zugesetzt. Durch die Zersetzung dieser Stoffe und der Schmelze wird Wasserstoff, der durch das gebundene Wasser der Stoffe geliefert wird, dem Bade ununterbrochen zugeführt, und es verbindet sich dieser Wasserstoff mit den durch die Elektrolyse freigewordenen Halogenelementen, die dann an der Anode in Form von Chlor- oder Fluorwasserstoff entweichen. Diese Gase können leicht unschädlich gemacht werden. So kann man einen Canal *K* mit starkem Zuge anordnen, der mit einem über den Schmelztiegel *A* reichenden Fange *I* versehen ist; oder es können mit Wasser getränkte Tücher über dem Schmelztiegel derart aufgehängt werden, dass die entweichenden Gase von dem Wasser aufgenommen werden, dessen außerordentliche Aufnahmefähigkeit für Chlor- und Fluorwasserstoffsäure bekannt ist. Bei der praktischen Durchführung des Verfahrens mit den vorgenannten Schmelzen zeigt sich, dass man an der Anode fast ausschließlich Chlorwasserstoffsäure mit nur geringen Spuren von Fluor erhält. Dies ist ein Zeichen dafür, dass das an der Anode niedergeschlagene Aluminium hauptsächlich von dem Chloraluminium in der Schmelze herrührt. Durch zeitweisen Zusatz von Chloraluminium, das in dem angewendeten wasserhaltigen Chloraluminium enthalten ist, wird die Schmelze wieder ergänzt, und es lässt sich das Verfahren eine beträchtliche Zeit ununterbrochen durchführen. Bei dem vorbeschriebenen Verfahren wird ein elektrischer Strom, gewöhnlich von 4 bis 10 *V.*, angewendet.

Digitized by Google

Patentanspruch: Verfahren zur Reduction von Aluminiumverbindungen durch Elektrolyse auf schmelzflüssigem Wege, darin bestehend, dass dem eine Halogenverbindung des Aluminiums allein oder eine Mischung derselben mit derartigen Verbindungen eines Alkali- oder Erdalkalimetalles enthaltenden Elektrolyten ein Wasser enthaltender Körper zugeführt wird.

Der Schmelze kann auch[1]) Wasserdampf zugeleitet werden, der zweckmäßig unter der Oberfläche der Schmelze und der Anode nahe austreten gelassen wird. Es wird eine der Länge nach durchbohrte Kohlenstange als Anode angewendet. Der Dampf kann auch durch ein besonderes Rohr zugeleitet werden. Es kann auch zerstäubtes Wasser auf die Oberfläche der Schmelze gerichtet werden, da dasselbe schnell verdampft. Man kann endlich auch den Dampf dadurch erzeugen, dass man kleine Eisstückchen auf die Oberfläche der Schmelze fallen lässt. Die Zuführung des Dampfes kann vor oder nach der Durchleitung des Stromes oder gleichzeitig damit erfolgen.

Patentanspruch: Eine Abänderung des unter Nr. 82.148 patentierten Verfahrens zur elektrolytischen Reduction von Aluminiumverbindungen auf schmelzflüssigem Wege, dadurch gekennzeichnet, dass dem eine Halogenverbindung des Aluminiums allein oder eine Mischung derselben mit derartigen Verbindungen eines Alkali- oder Erdalkalimetalles enthaltenden Elektrolyten Wasserdampf zugeführt wird.

Die Zerstörung der Elektroden bei der Elektrolyse schwer schmelzbarer Substanzen will die Société Anonyme pour l'Industrie d'Aluminium[2]) dadurch vermeiden, dass sie die Elektroden selbst, ihre Halter und Armaturen mit Canälen versieht, durch die ein Kühlmittel fließt. Die Anwendung der Kühlung ist nicht neu.[3])

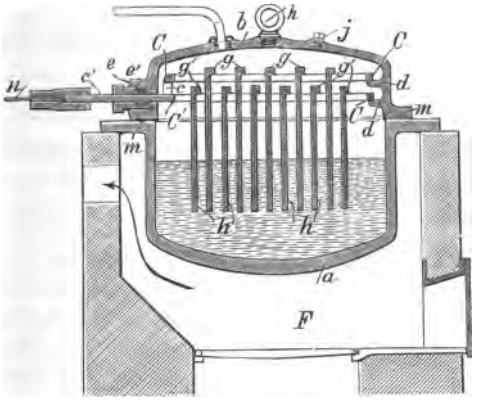
---

[1]) D. P. 82.355 vom 24. 10. 1894; A. P. 528.365 vom 30. 10. 1894; E. P. 20.616 vom 27. 10. 1894 für J. C. Fell. — [2]) F. P. 255.705 vom 20. 4. 1896. — [3]) Vgl. z. B. später Borchers und Price, E. P. 27.301 vom 1. 12. 1896 und A. P. 572.310 vom 1. 12. 1896.

Digitized by Google

Bei der Elektrolyse im Schmelzfluss hängt P. Dronier[1]) die Kathoden sowohl als die Anoden in abwechselnden Reihen im Innern des Deckels an einem rostartigen Körper auf, dem durch einen einzigen stabartigen Ansatz der elektrische Strom von außenher zugeführt wird. Auf diese Weise wird es vermieden, jede der Elektroden für sich durch den Deckel hindurchzuführen. Der oberhalb des Rostes *F* (Fig. 34 und 35) gelagerte Schmelzbehälter *a* ist mit einem

Fig. 34.



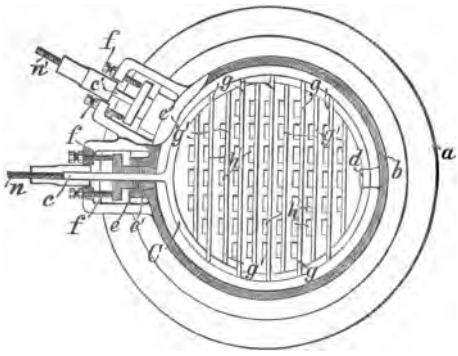
abnehmbaren Deckel *b* ausgerüstet. Dieser Deckel *b* wird von zwei wagerechten Stangen $c\,c^1$ durchsetzt, an die Kabel *n*, bezw. n^1 angeschlossen sind. Der stabförmige Körper *c* ist mit einem Ring *C* leitend verbunden, der auf einem Ansatze *d* innerhalb des Deckels *b* aufruht. Ebenso ist der stabförmige Körper c^1 mit einem von den Ansätzen d^1 des Deckels *b* gestützten Ringe C^1 leitend verbunden. Während der Ring *C* durch unter sich parallele Stäbe *g* zu einem Rost vervollständigt wird, geschieht dieses bezüglich des Ringes C^1 durch ebensolche Stäbe g^1. Die Ringe $C\,C^1$ und die

[1]) D. P. 91.897 vom 4. 6. 1896.

Digitized by Google

Stäbe gg^1 sind aus leitendem Material, die Ringe C, bezw. C^1 gegen die Ansätze dd^1 isoliert. Die Elektroden h sind an den Stäben gg^1 abwärts zeigend befestigt, derart, dass alle Kathoden mit den Stangen des einen, die Anoden mit den Stangen des anderen Rostes leitend verbunden sind. Beim Ausführungsbeispiel ist der Deckel b mit einem Rohr zum Anschluss an eine Luftpumpe zwecks Luftleermachens des Schmelzraumes[1]) ausgerüstet. Demgemäß werden auch die durch den Deckel nach außen reichenden Stäbe cc^1 durch Stopfbüchsen ee^1f abgedichtet.

Fig. 35.



Patentanspruch: Elektrodenanordnung bei Apparaten zur Elektrolyse im Schmelzflusse, dadurch gekennzeichnet, dass sowohl die Kathoden als die Anoden in miteinander abwechselnden Reihen im Innern des Deckels an je einem leitenden Rost befestigt sind, derart, dass der Deckel nicht von den Elektroden, sondern nur von den Zuleitungen der beiden übereinander liegenden und gegeneinander isolierten Roste durchsetzt wird.

Aluminium will A. Le Redotte[2]) aus der Schmelze des Fluorids oder des Ammoniumdoppelchlorids darstellen.

Haubtmann[3]) elektrolysiert eine Mischung von Alkalichloriden und Kryolith oder Natrium-Aluminiumfluorid.

2. Gewinnung aus Thonerde oder Thonerde-Gemischen.

Aus Thonerde suchte zuerst Davy[4]) 1808 Aluminium zu erhalten, allerdings ohne Erfolg. Wahrscheinlich gewann

[1]) Vgl. S. 103 — [2]) E. P. 21.976 vom 3. 10. 1896; vgl. S. 79. — [3]) F. P. 283.482 vom 28. 11. 1898. — [4]) Phil. Trans. 1808.

Digitized by Google

er aber eine Eisenlegierung, als er[1]) in Thonerde, die sich auf einem mit dem positiven Pole einer 1000-paarigen Volta'schen Säule verbundenen Platinblech befand, einen kathodischen Eisendraht einführte.

Die Versuche der elektrischen Zerlegung der Thonerde wurden erst viel später, nach Einführung der Dynamomaschine in die Technik, wieder aufgenommen. Meist arbeitet man so, dass man sie in einer Schmelze der Halogenverbindungen auflöst.

J. Varin[2]) hält Aluminiumnatriumchlorid in emaillierten Eisenbehältern durch eine äußere Feuerung geschmolzen. Als Anoden dient ein erhitztes Gemenge von Thonerde, gepulverter Kohle und Theer, als Kathode Aluminium oder Retortenholzkohle. Sobald sich die metallischen Verunreinigungen des Aluminiums abgeschieden haben, wechselt man die Kathode aus. Für Constanz des Bades sorgt die Anode, oder man trägt frisches Chlorid ein. Mit Kupfer als Kathode wird Aluminiumbronze erhalten. Die Gefäße werden nicht lange halten und das Aluminium wird vermöge seiner stark reducierenden Eigenschaften sich mit Kieselsäure und Eisen verunreinigen.

Die Vorschläge R. Graetzel's[3]), das Gefäß oder Aluminiumeinsätze als Kathode zu benutzen, die Anode zu umhüllen, zur Anreicherung des Bades ein zusammengepresstes Gemenge von Thonerde und Kohle zu benutzen und reducierendes Gas in den Apparat zu leiten, sind an anderer Stelle[4]) bereits eingehend beschrieben und kritisch beleuchtet worden. Nach einer kleinen Modification[5]) schmilzt er die Halogenverbindung in einem Gefäß *a* (Fig. 36). Die negative Elektrode *r* und zuweilen die positive *k* werden von einem

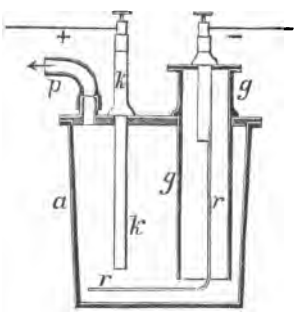
[1]) Phil. Trans. 1810. — [2]) E. P. 2888 vom 9. 6. 1883. — [3]) D. P. 26.962 vom 9. 10. 1883; E. P. 551 vom 3. 1. 1884. — [4]) S. 72 ff. — [5]) E. P. 6414 vom 16. 4. 1884.

Digitized by Google

Cylinder *g* aus nichtleitendem Material umhüllt. Die Kathode kann durch den offenen Boden von *g* hindurchgehen. Das Halogen entweicht durch Rohr *p*. Zur Erneuerung des Bades kann ebenfalls ein Gemisch von Oxyd und Kohle um die Anode *k* angebracht werden. Auch über einen weiteren Vorschlag R. Graetzel's[1]), als Bad Calciumchlorid anzuwenden, dem Calciumoxyd und Thonerde zugesetzt sind, ist bereits früher[2]) berichtet worden.

Nach Biedermann[3]) war das nach Graetzels Verfahren in Hemelingen erhaltene Aluminium eisen- und siliciumhaltig. Durch die Polarisation der Kathode wurde ein großer Theil des Stromes absorbiert. Eine Schlacke, die das Aluminium besser sammelte, wäre wünschenswert gewesen. Nach Saarburger[4]) wurde das Verfahren seit October 1887 in Hemelingen nicht mehr ausgeführt. Es soll[5]) dann ein modificierter Deville'scher Natriumprocess angewendet worden sein, bis 1890 die Fabrikation infolge des Preissturzes des Aluminiums überhaupt aufhörte.

Fig. 36.



Gleich hier angeschlossen sei ein weiteres Verfahren von R. Graetzel[6]), nach dem bei der Darstellung von Aluminium durch Einwirkung des Magnesiums auf Aluminiumalkalifluorid das Magnesium elektrolytisch aus der Schmelze beigemengtem Magnesiumchlorid erhalten werden soll[7]). Das Magnesiumsalz kann durch Erdalkalisalz ersetzt

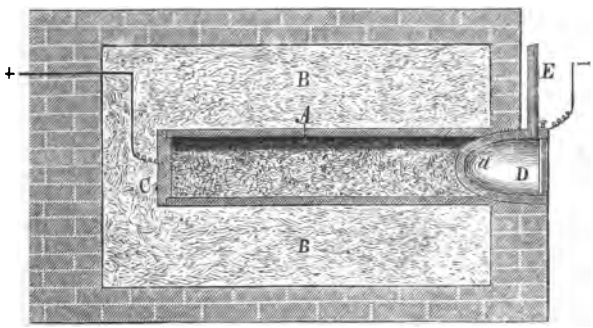
[1]) D. P. 58.600 vom 22. 4. 1890. — [2]) S. 79. — [3]) Kerl u. Stohmann, 4. Aufl., S. 725. — [4]) Z. Ver. d. Ing. (1889) 33, 87; vgl. dazu Kosmann, Stahl u. Eisen, 1889, 19 u. 113. — [5]) R. 329. — [6]) E. P. 14.325 vom 23. 11. 1885; A. P. 362.441 vom 3. 5. 1887. — [7]) Vgl. S. 114.

Digitized by Google

werden. Dadurch soll die nöthige Spannung herabgesetzt werden. Nimmt man bei der Elektrolyse eine Kupferanode, so erhält man Aluminiumbronze.

Der erste Process, nach dem technisch Aluminium in Form von Legierungen gewonnen wurde, war der von E. H. und A. H. Cowles[1]). Sie mischen ein körniges Material von hohem Widerstande und geringer Leitungsfähigkeit, vorzugsweise die zur elektrischen Beleuchtung verwendete Kohle, mit den zu schmelzenden Erzen in zerkleinertem Zustande innig. Diese Mischung bringt man

Fig. 37.



in passende Retorten und leitet dann unter Luftabschluss durch die ganze Masse einen elektrischen Strom, der, indem er die Kohlenstückchen eventuell bis zur Weißglut bringt, der ganzen Masse eine intensive Hitze mittheilt. Durch Regulierung des Stromes lässt sich die erzeugte Temperatur mit Leichtigkeit auf jeder gewünschten Höhe erhalten. Da die Erzstücke von den glühenden Kohlenstücken rings umschlossen sind, so erhalten auch sie die gleiche Temperatur und werden folglich geschmolzen, unter Umständen, wie z. B. das Zink, auch verdampft.

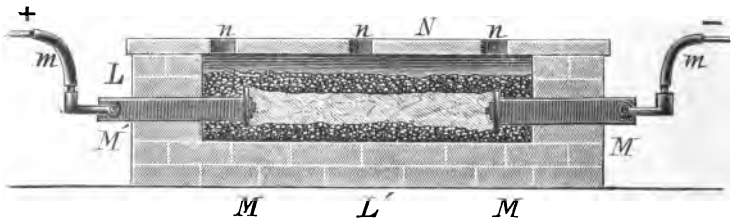
[1]) D. P. 33.672 vom 10. 6. 1885; E. P. 9781 vom 18. 8. 1885; A. P. 324.658 u. 324.659 vom 18. 8. 1885.

Digitized by Google

Patentanspruch: Das Verfahren, Erze zu schmelzen, indem man dieselben in zerkleinertem Zustande mit körnigen Stoffen von hohem Widerstande und geringer Leitungsfähigkeit mischt und dann die letzteren durch Hindurchleiten eines elektrischen Stromes zum Glühen bringt.

Nach einem weiteren Vorschlage[1]) ist die cylindrische Retorte *A* (Fig. 37) aus Thon oder anderem nicht leitenden Material in schlechte Wärmeleiter *B* eingepackt und hinten durch eine Kohlenplatte *C* geschlossen, die mit dem positiven Draht der Stromleitung leitend verbunden ist. In das andere Ende der Retorte ist ein geschlossener Graphittiegel *D* eingesetzt, der mit dem Inneren der Retorte durch eine Öffnung *d* communiciert und mit dem negativen Poldraht

Fig. 38.



in Verbindung steht. Das zu verarbeitende Erz, das mit schlecht leitendem Material von hohem Widerstande gemengt und von diesem völlig eingeschlossen ist, befindet sich innerhalb der Retorte *A* und wird beim Schließen des Stromes durch das Glühen der Kohlenpartikel geschmolzen, beziehungsweise verdampft. Die Metalldämpfe gelangen durch die Öffnung *d* in den Tiegel *D* und verdichten sich dort, wobei das Rohr *E* die Communication mit der Atmosphäre herstellt. Die Reduction des Metalls (z. B. Zink) geht umso schneller vor sich, als der elektrische Strom, ähnlich wie in einer Lösung, auf die Metalldämpfe zersetzend einwirkt. Die

[1]) D. P. 34.730 vom 10. 6. 1885; Zus. z. D. P. 33.672 vom 10. 6. 1885.

Digitized by Google

größte bei diesem Verfahren entwickelte Hitze hat nicht, wie sonst, die Retorte auszuhalten, die erst einen Theil derselben an das zu schmelzende Erz mittheilen muss, sondern das Maximum der Temperatur entwickelt sich in dem Gemisch von Kohle und Erz selbst und wird zum geringen Theil auch an die Retorte abgegeben. Die Fig. 38 illustriert einen anderen, für nicht flüchtige Erze etc. bestimmten Ofen. Die Seitenwände L und der Boden L^1 des Ofens bestehen aus feuerfesten Steinen; sie können verhältnismäßig ziemlich schwach sein, da sie keine übermäßige Hitze auszuhalten haben. Nahe den Enden dieses Steinkastens liegen Kohlenplatten M, die an den die Wände des Ofens durchbrechenden Stangen M^1 befestigt sind. Die Platten sind kleiner als der Querschnitt des inneren Ofens; der Zwischenraum zwischen ihnen und den Ofenwänden ist mit pulverisierter Holzkohle gefüllt. Nach oben schließt den Ofen ein Deckel N aus feuerfestem Thon ab, der mit mehreren Luftlöchern n versehen ist. Der Raum zwischen den beiden Kohlenplatten M bildet den wirkenden Theil des Ofens. Unten und an den Seiten ist er mit pulverisierter Holzkohle oder anderem, die Hitze und die Elektricität schlecht leitendem Material gefüllt, während gerade zwischen den Platten das Gemenge aus Kohlenstücken und zerkleinertem Erz sich befindet, das nach oben mit einer Schicht aus körniger Kohle gedeckt ist. Diese Deckschicht wird mit feiner Staubkohle übersiebt und nach den Seitenwänden hin mit Staubkohle vermischt. Die Lagen von Staubkohle, die bekanntlich ein sehr schlechter Wärmeleiter ist, hindern das Zersetzen der Ofenwandungen und bilden gleichzeitig eine desoxydierende Hülle für das Erz. Die Schichten von Staubkohle hinter den Platten M schließen den Zutritt der Luft zu den letzteren, die sonst schnell verbrennen würden, ab. Da Staubkohle den elektrischen Strom viel schlechter leitet als die körnige Kohle,

Digitized by Google

so begrenzen die Staubkohlenschichten auch die Wirkung der Elektricität. Um eine größere Contactfläche zu erhalten, kann man das Gemenge von Kohle und Erz auch so einlegen, dass es von der Mitte aus nach den Kohlenplatten *M* hin an Durchmesser allmählich zunimmt. Beim Schließen des durch die Drähte *m* eingeleiteten Stromes erhitzt sich die körnige Kohle und bringt dabei die Erze zum Schmelzen; die dabei entwickelten Gase entweichen durch die Öffnungen *n* des Deckels und verbrennen mit hellen Flammen.

Patentansprüche: Bei dem unter Nr. 33.672 patentierten Erzschmelzverfahren: 1. Die Benutzung eines Ofens, dessen Retorte an beiden Enden durch Kohlenelektroden geschlossen wird, von denen die eine in Form eines geschlossenen, mit dem Innern der Retorte nur durch eine kleine Öffnung communicierenden Tiegels als Condensationskammer für die entwickelten Dämpfe dient. 2. Die Benutzung eines Ofens, in dessen Schmelzraum der elektrische Strom durch Kohlenelektroden eingeleitet wird, die mit dem körnigen Gemenge von Erz und Kohle in Contact stehen. 3. Das Isolieren des körnigen Gemenges von Kohle und Erz gegen Ableitung von Elektricität und Wärme und gegen Luftzutritt durch Deckschichten von feiner Staubkohle.

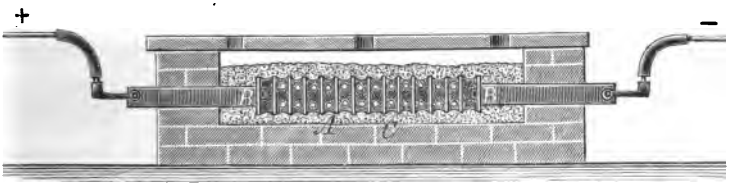
Um das Aluminium frei von Kohle und in reinem metallischen Zustande zu erhalten, werden[1]) seine Erze in Gemeinschaft mit Zinn, Kupfer, Mangan oder anderem Metall, das sich mit Aluminium legiert, reduciert, und alsdann das beigemischte Metall durch Amalgamieren, Auslaugen oder ein ähnliches Verfahren geschieden, wobei das Aluminium als ein amorphes Pulver zurückbleibt und in diesem Zustande zur weiteren Verarbeitung in bekannter Weise benutzt wird. Das mit einem der genannten Metalle legierte Aluminium nimmt keine Kohle während des Schmelzprocesses auf, wohingegen reines Aluminium ein beträchtliches

[1]) D. P. 35.579 vom 19. 8. 1885; Zweiter Zus. z. D. P. 33.672 vom 10. 6. 1885; vgl. A. P. 324.659 vom 18. 8. 1885 für E. H. Cowles, Ch. F. Mabery und A. H. Cowles.

Digitized by Google

Quantum Kohle, selbst mehr als Eisen oder ein anderes Metall, absorbiert. Zur Herstellung der Legierung wird das zerkleinerte Aluminiummineral (Korund, Kryolith, Thonerde oder dergl.) mit körniger Kohle und mit dem als Basis der Legierung bestimmten zerkleinerten Metallerz gemischt und mit Hilfe des elektrischen Stromes reduciert. An der erhaltenen Metalllegierung haften zwar Kohlenpartikel, doch sind sie nur mechanisch damit verbunden und können leicht in einem Stampfwerk und durch Waschen ausgeschieden werden. Wenn anstatt des Metallerzes reines Metall, z. B. Kupfer, als Legierungsmetall in der Charge verwendet wird, so kann beim Durchleiten des elektrischen Stromes leicht ein kurzer

Fig. 39.



Schluss entstehen. Um diesen Übelstand zu vermeiden, wird das Legierungsmetall in der Form von Stäben oder Drähten *C* (Fig. 39) in der Weise gleichmäßig in der Charge *A* des Ofens vertheilt, dass die Metallstäbe oder -Drähte quer zur Achse des Kernes und zur Stromrichtung zu liegen kommen. Beim Passieren des elektrischen Stromes durch die zwischen den Kohlenplatten *B* eingepackte Charge, ein Gemenge von Erz, Kohle und Metallstäben, wird durch die entstehende Hitze das Metall geschmolzen, beziehungsweise das Erz zu Metall reduciert, wobei das in Form von Stäben eingebrachte Metall sich mit dem Erzmetall legiert. Die so erhaltenen Legierungen sind reich an dem edleren Metall, manchmal bis zum Grade der Sättigung; zur Her-

Digitized by Google

stellung geringwertiger Legierungen werden jene mit anderen Metallen in der üblichen Weise zusammengeschmolzen.

Patentansprüche: 1. Bei Darstellung des Aluminiums und anderer Metalle aus ihren Erzen durch das unter Nr. 33.672 patentierte Schmelzverfahren mittelst Elektricität die Hinzufügung eines Metalles, das bei der Reduction des Erzes sich mit dem Metall desselben legiert und danach durch Amalgamieren, Auslaugen oder ein ähnliches Verfahren aus der Legierung ausgeschieden wird. 2. Bei Reduction von Metallerzen durch das unter Nr. 33.672 patentierte Erzschmelzverfahren mittelst Elektricität die Herstellung von Legierungen durch Hinzufügung des Legierungsmetalles in der Form von Drähten oder Stäben, welche quer zur Richtung des durch die Charge geleiteten elektrischen Stromes eingesetzt werden.

Bei der praktischen Anwendung der im *D. P.* 33.672 geschützten Erfindung hat sich herausgestellt, dass die Staubkohle, wenn sie zu wiederholtenmalen den Wirkungen der sich im Inneren des Gemisches von Erz und Kohlenstücken entwickelnden enormen Hitze ausgesetzt wurde, ihre ganze Structur änderte, dass die einzelnen Kohlenpartikel aneinander klebten und dadurch zum großen Theil ihre isolierenden Eigenschaften verloren. Dieser Übelstand nun kann[1]) dadurch vermieden werden, dass man die Kohle entweder mit Flüssigkeiten imprägniert, die das Zusammenkleben der Kohlenpartikel verhindern, oder indem man ihr in fein vertheilter Form feste Stoffe beimischt, die dadurch, dass sie unschmelzbar sind, diesen Zweck erfüllen. Zum Imprägnieren empfehlen sich wässerige Lösungen von Calciumoxyd oder von gelatinösem Aluminiumoxydhydrat, als staubartige Beimengungen fein pulverisierter Kalk, Gips u. s. w. Es wird aber in den meisten Fällen durch das Imprägnieren mit Flüssigkeiten ein besseres Resultat erzielt werden als durch die trockenen Zusätze, weil die Verbindung im ersteren Falle eine wesentlich innigere ist.

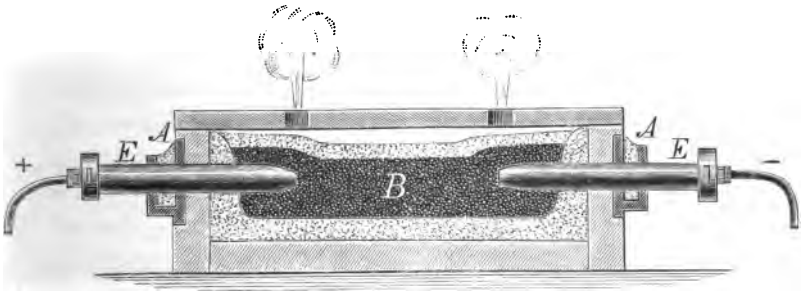
[1]) D. P. 36.601 vom 27. 1. 1886; dritter Zus. z. D. P. 33.672 vom 10. 6. 1885.

Digitized by Google

Patentanspruch: Bei dem durch das Hauptpatent geschützten Erzschmelzverfahren, insbesondere zur Ergänzung des durch den Anspruch 3. des Zusatzpatentes Nr. 34.730 geschützten Isolierens durch Deckschichten von feiner Staubkohle, entweder die Mischung dieser Schichten mit fein pulverisierten, feuerbeständigen, schlecht leitenden Stoffen oder deren Imprägnierung mit Lösungen derartiger Stoffe, um das Zusammenbacken der Kohlentheile zu verhindern.

Um einen stets gleichbleibenden Widerstand innerhalb der im *D. P.* 34.730 beschriebenen Öfen bei Anwendung des durch *D. P.* 33.672 geschützten Verfahrens zu erzielen, werden[1]) die Kohlenelektroden *E E* (Fig. 40) so eingerichtet,

Fig. 40.



dass sie einander genähert und voneinander entfernt werden können. Das erstere findet beim Beschicken der Öfen, das letztere aber während des Schmelz- und Reductionsprocesses statt. Denn beim Beginn der Arbeit ist der Widerstand in den die Erzbrocken umgebenden Kohlenstücken am stärksten; es sollen daher die Elektroden einander möglichst nahe liegen. Erhitzt sich aber dann beim Passieren des elektrischen Stromes das zwischen den Elektrodenspitzen befindliche Gemenge von Erz und Kohle, so nimmt der Widerstand

[1]) D. P. 36.602 vom 27. 1. 1886; vierter Zus. z. D. P. 33.672 vom 10. 6. 1885; vgl. A. P. 335.499 vom 2. 2. 1886 für Ch. S. Bradley und F. B. Crocker, übertragen auf die Cowles Electric Smelting Comp.

Digitized by Google

ab, und man kann die Elektroden mehr und mehr von einander entfernen, um so eine immer größere und größere Menge des Gemisches der Erhitzung auszusetzen. Die Elektroden *E E* von bolzenförmiger Gestalt sind in den kupfernen Büchsen *A* horizontal verschiebbar angeordnet, und zwar sind sie in den Büchsen von einer Lage Kupferschrot umgeben, die einestheils den Zweck hat, die Hitze, die die Elektroden beim Herausziehen aus dem Ofen mitbringen, schnell zu vertheilen, andererseits aber auch zum Einleiten des Stromes in die Elektroden benutzt werden kann. Die Elektroden werden automatisch durch den elektrischen Strom selbst beim Nachlassen des Widerstandes infolge Erhitzung der Charge herausgezogen. Es könnte nöthig werden, die Elektroden während der Arbeit behufs Verringerung des Widerstandes einander zu nähern. Um dies bequem ausführen zu können, empfiehlt es sich, ihre einander zugekehrten Enden konisch abzuschrägen, damit sie sich leichter in das verarbeitete Gemenge hineinschieben lassen.

Patentansprüche: Bei dem durch das Hauptpatent geschützten Erzschmelzverfahren, insbesondere bei der durch das Zusatzpatent Nr. 34.730 geschützten Benutzung der in den Ansprüchen 1. und 2. genannten Öfen: 1. Die Anwendung verschiebbarer Kohlenelektroden, um bei gleich bleibendem Widerstande nach und nach eine immer größere Erzmenge zwischen die Elektroden bringen zu können. 2. Bei Anwendung solcher verschiebbarer Elektroden das Umgeben derselben mit Kupferschrot außerhalb des Ofens zum Ableiten von Hitze beim Zurückziehen der Elektroden aus dem Ofen und Zuleiten von Elektricität.

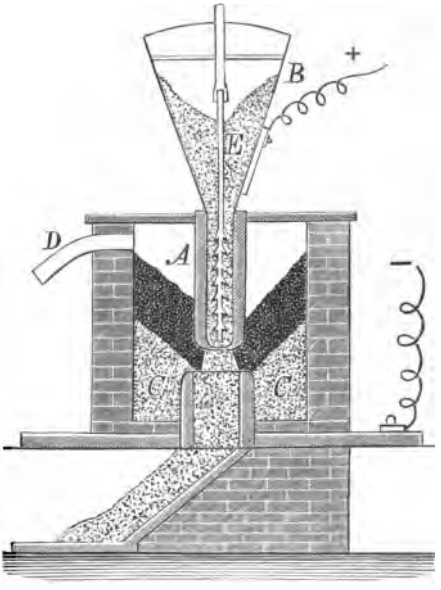
Eine weitere Neuerung [1]) bezweckt einen continuierlichen Betrieb mit automatischer Vorschiebung des eingefüllten Materials in die Schmelzzone. Die Seitenwände des Ofens stehen auf einer Platte, die leitend mit der unteren Elektrode

[1]) D. P. 41.914 vom 30. 3. 1887; A. P. 360.144; E. P. 4664 vom 29. 3. 1887; B. P. 76.895 u. 77.305 vom 3. 5. 1887.

Digitized by Google

verbunden ist. Die hier angewendeten Elektroden bilden Rohre, durch die die Charge, beziehungsweise das Product passiert; am vortheilhaftesten stellt man sie aus Kohle, wie sie sonst zur elektrischen Beleuchtung verwendet wird, her. Die obere, positive Elektrode *A* (Fig. 41) ist an dem Beschickungstrichter *B* befestigt und mit ihm leitend verbunden. Eine Schicht *C* von feiner pulverisierter Kohle oder einem Gemisch von Kohle und Kalk umgibt die negative Elektrode und schützt so die Ofenwandungen gegen die Wirkung der erzeugten Hitze, während eine Schicht von gröberer Kohle oder einem Gemisch von Kohle und Kalk den Raum zwischen den Elektroden und die positive Elektrode *A* zum Theil einschließt. Das zu behandelnde Material wird oben in den Trichter *B* gefüllt und sinkt in der oberen Elektrode *A* in den Schmelzraum zwischen beiden Elektroden; dort findet die Schmelzung und Reducierung durch die Hitze statt, die beim Passieren des Stromes durch die Kohlenstücke infolge des elektrischen Widerstandes entsteht. Die frei werdenden Gase entweichen zwischen den größeren Kohlenstücken der oberen Schicht hindurch in den Canal *D* und von dort in einen Condensator. Um nun einen gleichmäßigen

Fig. 41.



Digitized by Google

Nachschub des Materials in die Schmelzzone zwischen den beiden Elektroden zu erreichen, ist in den Trichter *B* eine Stange *E* eingesetzt, die mit ihrem, mit Widerhaken versehenen Theil in die positive Elektrode *A* hineinreicht. Durch eine Pleuelstange steht die Stange *E* mit einer Kurbel in Verbindung. Es hängt der Nachschub von Material lediglich von den Schwankungen im elektrischen Widerstand des Hauptstromes in der Schmelzzone des Ofens ab. An Stelle der auf- und abgehenden Stange *E* kann auch eine Transportschnecke treten, die durch eine Welle mittelst konischer Getriebe in Rotation versetzt wird.

Patentansprüche: 1. Ein elektrischer Ofen für metallurgische Operationen, charakterisiert durch die Anordnung der Nachschubvorrichtung im Füllcanal, deren Motor beim Nachlassen des Stromwiderstandes zwischen den beiden Elektroden *A* und *C* und die daraus resultierende Verstärkung eines die Bremsvorrichtung des Motors beeinflussenden Nebenstromes in Bewegung gesetzt wird, zum Zwecke der Regulierung des Nachschubs von zu behandelndem Material in die Schmelzzone. 2. In dem im Anspruch 1. angegebenen Ofen die Anwendung von röhrenförmigen Elektroden, durch deren Hohlraum die Charge passiert.

Den Cowles-Process, der nur Legierungen herzustellen gestattet[1]), beschreibt, wie er seinerzeit von der Cowles Electric Smelting and Aluminium Co. in Lockport[2]) ausgeführt wurde, W. P. Thompson[3]). Den Strom erzeugt

[1]) Vgl. C. F. Mabery, Am. Chem. J. (1887) 9, 11. — [2]) Über die Anlage in Milton vgl. Dagger, El. Rev. 25, 355; Crompton, Elektrot. Z. (1888) 15, 544; über die in Stoke on Trent Z. ang. Ch. 1888, 654; Eng. Min. J. (1886) 46, 236; Z. Ver. d. Ing. (1889) 33, 14. — [3]) J. Soc. Chem. Ind., 29. 4. 1886; vgl. Engng. 46, 575 und Langhenhove, Rev. un. mines (1887) 21, 204, 241. Die ersten Mittheilungen über den Process wurden vor der American Association for the Advancement of Science gemacht von Ch. F. Mabery (Ann. Arbor Meeting 28. 8. 1885) und F. St. Hunt (Halifax Meeting, 16. 9. 1885). Letzterer sprach auch über die Herstellung von reinem Aluminium nach diesem Verfahren. Es wird erst eine Aluminiumzinnlegierung erzeugt und diese dann mit Blei ver-

Digitized by Google

eine 100pferdige Brush-Dynamo, die 900 Umdrehungen in einer Minute macht. Die Öfen sind aus feuerfesten Steinen aufgemauerte, innen $1^1/_2$ *m* lange, 30 *cm* breite und 40 *cm* tiefe Kästen, in die von den Seiten zwei oder mehr Lichtkohlen von 80 *cm* Länge und 8 *cm* Durchmesser gehen. Der Ofen wird mit einer 5—8 *cm* dicken Schicht feiner Holzkohle, die in Kalkwasser getränkt ist, am Boden und an den Seiten innen ausgekleidet. Die Beschickung, die bis auf 30 *cm* von jedem Ende des Ofens eingeschüttet wird, besteht aus 11 *kg* Korund, 5 *kg* Kohle und 22 *kg* Kupfer, das granuliert ist oder in Form von kurzen Drähten oder Barren quer durch das Thonerde-Kohle-Gemisch liegt. Sollen Eisenlegierungen hergestellt werden, so kann der Korund durch Bauxit oder verschiedene Thone ersetzt werden. Auf die Beschickung kommt eine Schicht nussgroßer Kohle. Dann wird der Ofen mit einem eisernen Deckel, der innen mit feuerfesten Steinen bekleidet ist, verschlossen und abgedichtet. Man beginnt die Arbeit bei geringem Abstande der Elektroden mit schwachem Strom. Ist in ungefähr 10 Minuten das Kupfer geschmolzen, so werden die Kohlen weiter von einander entfernt. Der Strom wird jetzt auf 1300 *A.* (bei 50 *V.*) verstärkt. Kohlenoxyd brennt mit weißer Flamme aus zwei Öffnungen im Deckel heraus. Während der nächsten 5 Stunden wird der Widerstand im Ofen durch geringe Bewegungen der Elektroden constant gehalten. Gleichzeitig werden nach und nach alle Theile der Beschickung in den

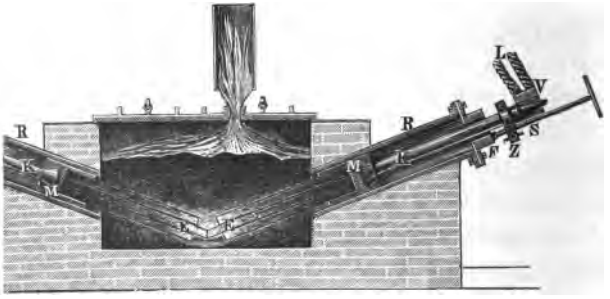
---

schmolzen (National Academy of Science, Washington Meeting, 30. 4. 1886); siehe R. 329—332. Vgl. a. Dagger, Lum. él. (1889) 34, 76. F. Fischer, Z. ang. Ch. 1889, 39 u. Z. Ver. d. Ing. (1886) 30, 769; ferner Berg-hüttenm. Z. (1886) 52, 560; Lum. él. 19, 462; J. Frankl. Inst. 121, 111; 122, 51; El. Rev. 18, 182; El. World 11, 126; Eng. Min. J. (1886) 40, Nr. 6; 41, 145; Mehner, Sitzber. Ver. Gewerbfl. 1886, 140; Martius, ebenda 1886, 148.

Digitized by Google

Bereich des Lichtbogens gebracht. Vortheilhafterweise neigt man die Elektroden in Winkeln von 30° gegen die Horizontale (Fig. 42). Die Regulierung des Ofens geschieht besser als durch Hand durch eine selbstthätige elektromagnetische Einrichtung. Um die Zerstörung der heißen Elektroden beim Herausziehen zu vermeiden, wird um sie herum eine Kupferröhre *R*, die mit Kupferchrot gefüllt ist, angebracht. Beim Passieren dieser Stopfbüchse geben die Elektroden ihre größte Hitze schnell ab. Während der fünf Stunden gehen 90 Pf. in den Ofen. Im Ofen wird eine

Fig. 42.



weiße Kupferlegierung erzeugt, die 15—30 %, in einigen Fällen sogar 40 % Aluminium und etwas Silicium enthält. Ihre Menge beträgt bei 10stündiger Arbeit in zwei Schichten 45 *kg*. Das Aluminium kostet in der Legierung 3,70 M. per *kg*. So sind auch Legierungen mit 50 % Eisen und mit 75 % Nickel hergestellt worden. Solche mit allen anderen Metallen und mit Silicium und Bor können gleichfalls erzeugt werden. Im September 1886 wurde[1]) noch eine große Maschine aufgestellt, die bei 405 Umdrehungen in einer Minute einen nutzbaren Strom von 3200 *A.* und 83 *V.* erzeugte. Die Öfen für diesen Strom nehmen je 27 *kg*

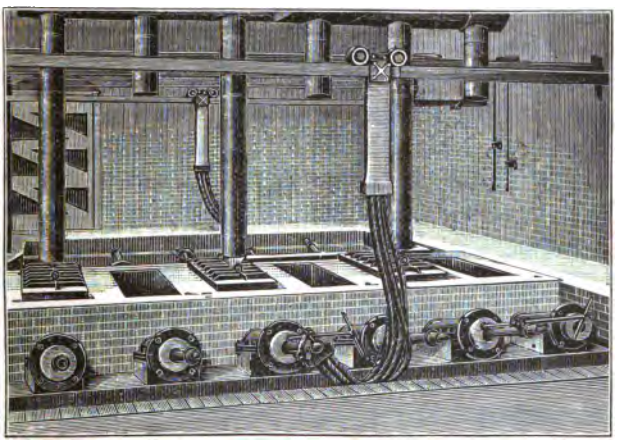
[1]) R. 339.

Digitized by Google

Korund, 27 *kg* Kupfer und 13,5 *kg* Kohle auf. 1888 hatte die Cowles Company 8 solche Öfen und 2 der großen Dynamos in Gebrauch. Mit zweistündigen Schichten wurden im Tage $1^1/_2$ *t* 10 %iger Bronze erzeugt.

Die Anlage in Milton hatte eine Dynamo von 5000 bis 6000 *A.* bei rund 60 *V.* Zwölf Öfen waren in zwei Räumen (Fig. 43) vertheilt. In dem einen wurde Aluminium- und Siliciumbronze, in dem andern Ferroaluminium[1]) erzeugt.

Fig. 43.



Die Öfen, die geneigte Elektroden haben, waren innen 1,6 × 0,5 × 0,9 *m* groß. Jede 9 *kg* schwere Elektrode bestand aus 9 Kohlenstäben von 6 *cm* Durchmesser. Man begann mit 3000 *A.* zu arbeiten, erhöhte die Stromstärke während der ersten halben Stunde auf 5000 *A.* und hielt sie so noch eine Stunde. In jeder $1^1/_2$stündigen Schicht wurden 45 *kg* 15 bis 20 %iger Rohbronze[2]) erzeugt. Durch 1 el. Pf. wurden in

[1]) Vgl. a. Langhenhove, Rev. univ. 1887, 217. — [2]) Vgl. z. B. die Berichte von Dagger, Rev. ind., 10. 3. 1894; Lum. él. (1894) 52, 18, und Self, J. Frankl. Inst. [3] 93, 209, 313 u. 388.

Digitized by Google

1 Tage 0,6 *kg* Aluminium reduciert. Die Werke producierten am Tage etwa 90 *kg* Aluminium in Form von Legierungen. Seit 1892 wurde nach diesem Verfahren in England kein Aluminium mehr erzeugt.

Die Vorgänge beim Cowles-Process sind ganz oder doch überwiegend nicht elektrolytischer, sondern elektrothermischer Natur. Mit ihrem Studium haben sich besonders W. Hampe[1]), Kosman[2]), Bucherer[3]) und H. T. Dagger[4]) beschäftigt.

Ähnliche Vorschläge wie die Cowles'schen[5]) wurden nach F. Fischer[6]) schon gemacht von Grove, W. Siemens und Pichon[7]). Dieser nahm nach Tanner[8]) nur das französische Patent für Siemens.

Das Verfahren von C. L. R. E. Menges[9]) besteht darin, aus der zu reducierenden Substanz selbst und mit elektrisch gut leitender Kohle (geeignetenfalls auch mit Zuhilfenahme anderer Elektricitätsleiter) feste zusammenhängende Körper von zweckentsprechender Form (Stäbe, Platten u. s. w.) zu bilden, welche die Elektricität gut leiten, und diese dann genau wie bei gewöhnlichen Kohlenelektroden in einer elektrischen Lampe irgendwelchen Systems durch den elektrischen Strom zum Glühen zu bringen, wobei die bei solchen Lampen gebräuchliche Glaskugel durch einen feuerfesten, den freien Zutritt der Luft abhaltenden Mantel um den glühenden Theil ersetzt wird. Dem Verfahren, die zu reducierende Substanz unter Benutzung gewöhnlicher Elektroden in den Lichtbogen zu bringen, gegenüber soll diese

---

[1]) Chem. Z. (1888) 12, 391. — [2]) Stahl u. Eisen, Jan. 1889. — [3]) El. 27, 264. — [4]) Brit. Associat. for Advancem. of Science, Newcastle 1889. — [5]) Vgl. W. Siemens, Sitzungsber. Ver. Gewerbfl. 1886, 152. — [6]) Z. Ver. d. Ing. (1886) 30, 769; vgl. a. Benjamin, El. N.-Y., 11, 112; E. J. Houston, Z. ang. Ch. 1889, 187 u. 616. — [7]) Dingl. (1886) 131, 415. — [8]) Sc. Am. Suppl. 1886, 8593. — [9]) D. P. 40.354 vom 16. 1. 1886.

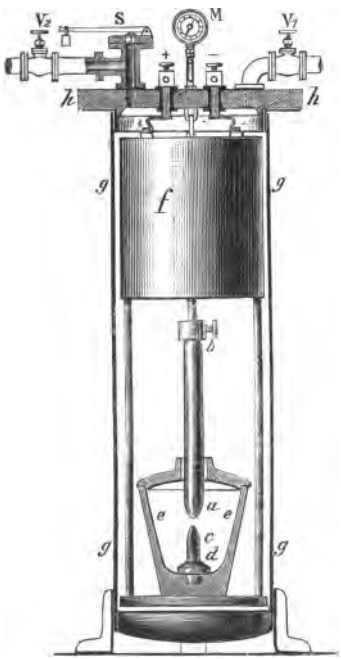
Digitized by Google

Neuerung den Vortheil bieten, dass man mit verhältnismäßig schwachen Strömen arbeiten und dabei doch infolge des continuierlichen Abbrennens der Elektroden eine große Menge Substanz zersetzen oder dissociieren kann. Die zu reducierende Substanz kann gleichmäßig in der ganzen Masse der Elektrode vertheilt sein, indem die Substanz in Pulverform mit gut leitender Kohle gemischt wird. Aus dieser Mischung werden dann mit Hilfe eines geeigneten Bindemittels compacte Stücke von zweckentsprechender Form gebildet, z. B. in ähnlicher Weise, wie die Briquettes aus pulverförmigem Brennmaterial hergestellt werden. Es kann aber auch die zu reducierende Masse (wenn nöthig mit Kohlen gemischt) im Innern einer gut leitenden Kohlenröhre angebracht werden, oder umgekehrt: ein Kohlenstab kann in die Masse eingeformt, oder die Masse kann gegen eine Kohlenplatte angedrückt werden. Dabei kann man auch zur Erhöhung der Leitungsfähigkeit einen Metallüberzug oder einen Metallkern anwenden, namentlich wenn man Legierungen darstellen will. Wesentlich fördernd, unter Umständen selbst durchaus nothwendig, ist es für die Reaction, wenn sie nicht unter gewöhnlichem atmosphärischen Druck, sondern unter stärkerem oder hohem Druck stattfindet. Für diesen Zweck ist das vorliegende elektrische Glühverfahren besonders geeignet, da man nur nöthig hat, die elektrische Glühvorrichtung mit einem gegen hohen innern Druck widerstandsfähigen Mantel zu umgeben, in dem zum Ablassen der sich bildenden Gase eine oder mehrere verschließbare Öffnungen angebracht sind. Diese Öffnungen können mit belastetem Ventil (nach Art der Sicherheitsventile der Dampfkessel) versehen sein, so dass sich, wenn der Apparat in Wirkung gesetzt ist, nach einiger Zeit der richtige Druck von selbst herstellt, oder der Apparat kann von vornherein mit Luft oder anderen zweckentsprechenden Gasen, wie Kohlensäure

Digitized by Google

oder Kohlenoxyd u. s. w., unter hohem Druck gefüllt werden. Die Wirkung des hohen Druckes wird, je nach Art der zu reducierenden Verbindung, verschieden sein. Eine zur Ausübung des Verfahrens geeignete Einrichtung ist auf beistehender Zeichnung (Fig. 44) als Beispiel dargestellt.

Fig. 44.



Der theilweise im Durchschnitt gezeichnete Apparat ist, bezüglich der Anordnung seiner Haupttheile, wie bereits erwähnt, ähnlich elektrischen Lampen construiert, wobei der Mechanismus zur Bewegung der einen Elektrode *a b* oberhalb dieser Elektrode in einem Schutzkasten *f f* angebracht ist, während die andere Elektrode *c d* feststeht. Die Elektrode *a b* ist aus der zu reducierenden oder dissociierenden Substanz hergestellt. Es ist meistens zweckdienlich, nur die eine Elektrode aus dieser Substanz herzustellen, dagegen die andere *c d* aus harter Kohle anzufertigen. Die Elektrode *c d* nützt sich dann nur wenig ab und braucht erst nach öfterem Gebrauch erneuert zu werden. Ein Schmelztiegel *e e* aus Graphit oder feuerfestem Thon mit einem Deckel aus feuerfestem Thon umschließt die Elektrode. Zur Anwendung von hohem Druck wird der ganze Apparat in einen Kessel *g g* eingesetzt, beispielsweise an den Deckel *h h* angehängt, so dass man ihn nach Abschrauben dieses Deckels

Digitized by Google

mit demselben leicht abheben, neue Elektroden einsetzen und die dargestellte Substanz aus dem Tiegel *e e* herausnehmen kann. Auf dem Deckel sind ferner die gewöhnlichen Armaturen für Kessel, die unter Druck stehen, angebracht. Ist die Substanz nicht zu flüchtig, so genügt die dargestellte Einrichtung, da der Tiegel *e e* verhältnismäßig kalt bleibt. Sonst muss der Tiegel durch eine Retorte mit Vorlage ersetzt werden, oder man theilt den Tiegel durch eine horizontale Scheidewand in zwei Theile. Legierungen kann man nach dem neuen Verfahren in verschiedener Weise herstellen. So kann bei der Herstellung der Elektroden eine Mischung von Oxyden benutzt werden, z. B. für Aluminiumbronze: eine Mischung von Aluminiumoxyd mit Kupferoxyd, oder es kann das eine Metall direct als solches der Elektrode beigefügt, oder auch, vor dem Inbetriebsetzen des Apparates, in den Schmelztiegel eingebracht werden, während das andere Metall erst aus der Elektrode gebildet wird. Im letzten Falle kann man auch die Elektrode *c d* fortlassen, indem dann das in dem Tiegel enthaltene Metall als Elektrode dient. Diese Anordnung kann auch bei der Herstellung eines einfachen Metalles benutzt werden, indem man vor jeder Operation etwas von dem herzustellenden Metall in den Schmelztiegel bringt. Diese Anordnung ist namentlich dann vortheilhaft, wenn man ein Übermaß von Kohle möglichst vermeiden will. Man nimmt dann keinen Graphittiegel, sondern einen Schmelztiegel aus feuerfestem Thon, der innen eventuell mit Kalk, Aluminiumoxyd oder dergl. bekleidet wird und bewirkt die Stromzuleitung durch einen kurzen Kohlenstab, der nur eben in den unteren Theil des Tiegels hineinragt, wo das Metall am wenigsten warm wird. Bildet man die Elektroden anstatt aus Oxyden oder Carbonaten aus Phosphaten, Boraten oder Silicaten, so lassen sich Phosphor-, Bor- oder Siliciumlegierungen darstellen. Das Verfahren

Digitized by Google

kann auch zur Herstellung solcher Verbindungen benutzt werden, bei denen bei hoher Temperatur eine reducierende Wirkung nöthig ist. In diesem Falle leitet man die geeigneten Flüssigkeiten, Dämpfe oder Gase in den Schmelztiegel ein. Namentlich wenn hierbei eine hohe Temperatur erforderlich ist, kann das Verfahren nützlich sein, z. B. zur Herstellung von Schwefelaluminium durch Einleiten von Schwefeldampf in den Schmelztiegel bei Benutzung einer Aluminiumoxydelektrode. (Vgl. zum ersten Theil S. 82.)

Patentansprüche: 1. Das Verfahren, wenig flüchtige Verbindungen auf eine hohe Temperatur zu bringen und dadurch zu reducieren oder dissociieren, indem aus denselben unter Hinzufügung geeigneter Elektricitätsleiter wie Kohle, beziehungsweise eines geeigneten Bindemittels, durch Zusammenbacken, Zusammenpressen u. s. w. feste, zusammenhängende, die Elektricität leitende Körper von passender Form gebildet werden, die dann, wie die Kohlenelektroden in elektrischen Lampen, jedoch unter Luftabschluss, durch den elektrischen Strom zum Glühen gebracht werden. 2. Das Verfahren, Verbindungen dadurch zu reducieren oder dissociieren, dass dieselben unter hohem Drucke mittelst des elektrischen Stromes in einem abgeschlossenen Behälter geglüht werden, aus welchem die sich bei der Reduction entwickelnden Gase erst nach Überwindung eines bestimmten hohen Druckes, beispielsweise durch ein Sicherheitsventil, entweichen können.

E. C. Kleiner-Fiertz[1]) wendet zur Darstellung von Aluminium eine Doppelfluorverbindung von Aluminium und Natrium an. Die Verbindung der Masse mit Chloriden von Alkalien wird dabei ausdrücklich vermieden, da es nicht darauf ankommt, das Bad zu einem besseren elektrischen Leiter zu machen, vielmehr in dem Bade einen gewissen Widerstand aufrecht zu erhalten, der für den Erfolg des Verfahrens wesentlich ist. Eine äußere Erhitzung des Gefäßes, um die Masse in ihm flüssig zu erhalten, findet nicht

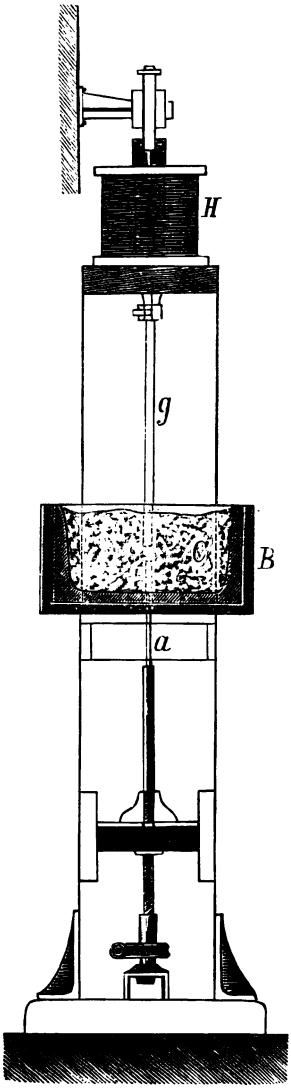
[1]) D. P. 42.022 vom 3. 9. 1886; E. P. 8531 vom 29. 6. 1886 und 15.322 vom 24. 11. 1886; F. P. 182.266 u. 182.267; B. P. 76.758 u. 76.759; vgl. a. Engng. 43, 278; Bull. intern. de l'él. 1887, 99.

Digitized by Google

statt. Die Zersetzung wird durch den zwischen den Elektroden entstehenden Lichtbogen bewirkt, der die Masse schmilzt. Eine Trennung der Elektrode durch eine Scheidewand wird nicht vorgenommen, ebensowenig wie nach den chemischen Vorgängen Vorkehrungen zur Abführung des Fluors getroffen zu werden brauchten. In gleicher Weise wird die Anwendung von Aluminiumsilicat oder eines Silicium enthaltenden Stoffes als Flussmittel oder zur Bekleidung der Anode vermieden. Das nach dem Verfahren hergestellte Aluminium oder anderes Leichtmetall sammelt sich in metallischen Kügelchen um die negative Elektrode an dem Boden des Bades, wodurch vermieden wird, dass sich das frei werdende Fluor mit dem Aluminium u. s. w. verbindet. Die Behandlung der Doppelfluorverbindung geschieht in einem Behälter, der zweckmäßig mit Bauxit oder Thon ausgefüttert ist, und in den die Kohlenelektroden (die negative durch den Boden) derart einmünden, dass der Lichtbogen im Inneren des Behälters entsteht. Die Elektroden sind durch Reguliervorrichtungen mit einer Dynamomaschine oder anderen Elektricitätsquellen verbunden; eine bestimmte Intensität und Quantität des Stromes ist für den Erfolg des Verfahrens wesentlich. Die zur Darstellung des Aluminiums in Anwendung kommende Doppelfluorverbindung von Aluminium und Natrium muss frei von Eisen, Schwefel und anderen bekannten, das Verfahren beeinträchtigenden Substanzen sein. Das getrocknete und calcinierte Material wird bis etwa auf Sandfeinheit gemahlen und in dem Kasten um die Elektroden herumgepackt. Nach Einschaltung des Stromes erhitzt sich die Masse allmählich und schmilzt endlich um den Lichtbogen herum, wobei eine Zersetzung der Doppelfluorverbindung und eine Abscheidung von metallischem Aluminium an der negativen Elektrode eintritt, während eine Doppelfluorverbindung von Natrium in der Masse verbleibt. Nach Ausschalten des elektrischen

Digitized by Google

Fig. 45.



Stromes lässt man die Masse erkalten, zerkleinert sie und scheidet das metallische Aluminium ab, während das verbleibende Nebenproduct in den Handel gebracht oder wiederum in eine Doppelfluorverbindung von Aluminium und Natrium durch Schmelzen mit Bauxit oder reiner Thonerde verwandelt werden kann. Wird Bauxit oder Thon als Ausfütterung für den Behälter angewendet, so wird eine gewisse Menge der zur Bildung einer Doppelfluorverbindung von Aluminium und Natrium nothwendigen Thonerde durch das vorhandene freie Fluor aufgenommen, so dass auf diese Weise die erforderliche Masse wieder gebildet wird, die ihrerseits zersetzt wird und metallisches Aluminium ergibt.

Patentansprüche: 1. Das Verfahren zur Herstellung von metallischem Aluminium oder anderen Leichtmetallen aus Doppelfluorverbindungen dieser Metalle und einem Alkali in der Weise, dass das Schmelzen und Zersetzen der Masse ohne äußere Erwärmung durch den elektrischen Lichtbogen zwischen den in der pulverisierten Masse eingebetteten Elektroden erfolgt, wobei sich das Leichtmetall an der negativen Elektrode abscheidet und das Doppelfluoralkali des Rohmaterials aus der Behälterauskleidung regeneriert wird. 2. Der zur Ausführung des vorstehend unter 1. bezeichneten Ver-

Digitized by Google

fahrens dienende Apparat, charakterisiert durch den mit Bauxit oder Thon ausgefütterten Behälter *B* (Fig. 45), in den die Elektroden einmünden, von denen die negative *(a)* vertical verstellbar ist, während die positive *(g)* mit einem belasteten Hebel und einem Solenoid *(H)* verbunden wird, dessen Bewegung durch den daran befestigten, in eine Flüssigkeit tauchenden Kolben reguliert wird.

Eine kleine Versuchsanlage für das Kleiner-Fiertz'sche Verfahren wurde[1]) 1887 in Farrington Road, London, errichtet, eine größere dann in Hope Mills, Tydesley (Lancashire). Die Patente wurden von dem Aluminium Syndicate Ltd. in London erworben. Die Arbeit beginnt damit, dass man den Kryolith durch 80—100 *V.* im Lichtbogen schmilzt. Ist er in gutem Fluss, so wird die Spannung auf 50 *V.* (bei 150 *A.*) erniedrigt und elektrolysiert, bis das Bad nahezu erschöpft ist. Die Graphittiegel halten wenigstens 300 Schmelzen aus. Jede Quantität muss wenigstens zwei Schmelzungen unterworfen werden, da das im Bade sich sammelnde Natriumfluorid die Metallausscheidung derart hindert, dass z. B. bei 24-stündigem Schmelzen von 12 $^1/_2$% im Kryolith enthaltenen Aluminium nur 2$^1/_2$% gewonnen werden konnten. Da sich ergab[2]), dass nach dem Verfahren 1 *kg* Aluminium sich nicht viel billiger als für 25 *M.* herstellen ließ, wurde es 1890 aufgegeben.

Bei dem Verfahren von Kleiner ist nach J. W. Richards[3]) die Regeneration des Aluminiumfluorids aus dem elektrolytisch entwickelten Fluor und dem Bauxit, der die Tiegel bekleidet, sehr unvollkommen. Die directe Zersetzung des Kryoliths ist praktisch nicht zu bewerkstelligen.

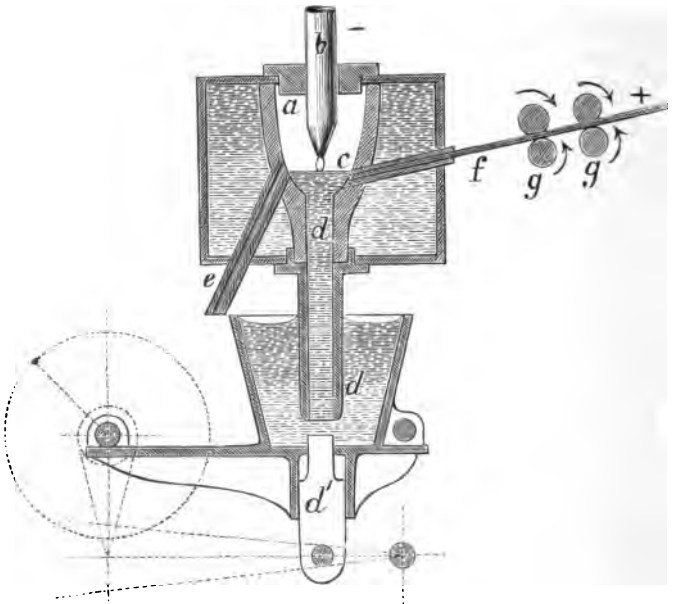
Bei Benutzung des elektrischen Lichtbogens zu Schmelzprocessen bietet nach L. Grabau[4]) die Regulierung des Lichtbogens und damit auch diejenige der Temperatur im

[1]) Nach Berichten von J. Hopkinson und G. Gore im Engng. R. 348. — [2]) Vgl. Eng. Min. J. (1889) 46, 456. — [3]) J. Frankl. Inst. (1896) 141, 366. — [4]) D. P. 44.511 vom 23. 11. 1886; F. P. 179.801; Ö. P. vom 19. 3. 1887; Lum. él. 24, 546.

Digitized by Google

Schmelzofen insofern Schwierigkeiten, als bei der üblichen Art der Einführung des zu schmelzenden Materials in den Schmelzofen durch einfaches Einschütten von oben der Widerstand des Lichtbogens in dem Maße Schwankungen unterworfen ist, wie die Masse beim Schmelzen zusammensinkt. Diese Nachtheile werden dadurch beseitigt, dass die

Fig. 46.

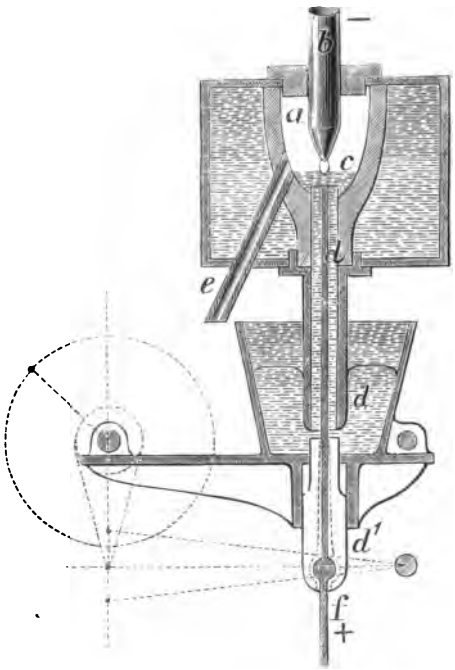


Schmelzung nicht direct durch den Lichtbogen selbst erfolgt, sondern innerhalb des flüssigen Poles unter der Oberfläche und durch dessen Hitze. Das zu schmelzende Material wird nicht von oben in den Schmelzofen gebracht, sondern entweder durch den Boden oder die Seitenwandung des Schmelztiegels hindurch unterhalb des flüssigen Poles zugeführt und verbleibt beständig unter dessen Oberfläche.

Digitized by Google

Das Verfahren gestattet also einen continuierlichen Betrieb, sofern nur für einen geeigneten Abfluss der geschmolzenen Massen gesorgt ist. Der Ofen besteht aus dem feuerfesten Schmelztiegel *a* (Fig. 46—49), dessen Deckel die negative Kohlenelektrode *b* trägt, und der zweckmäßig in einen Behälter eingesetzt ist, der mit die Wärme schlecht leitenden Materialien angefüllt ist. Das zu schmelzende Material *d* wird bei der in der Fig. 46 u. 47 dargestellten Einrichtung in pulverförmigem Zustande verwendet und mit telst einer Pressvorrichtung *d'* durch den Boden des Tiegels in geeignetem Maße continuierlich unterhalb des flüssigen positiven Poles *c* zugeführt. Das Schmelzgut fließt durch das Rohr *e* ab. Die mit abfließende Polmasse wird beständig durch den zugleich als Leitungsdraht dienenden Metallstab *f* ergänzt, der durch eine Zuführvorrichtung *g* in erforderlichem Maße in die flüssige Polmasse *c* vorgeschoben wird. Der die Polmasse ergänzende Leitungsdraht *f* kann auch zusammen mit dem zu schmelzenden Material *d* in dessen Mitte durch den Boden mit eingeführt werden. Schließlich kann das zu schmelzende

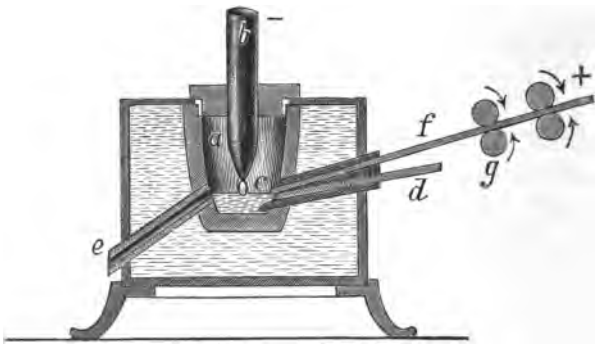
Fig. 47.



Digitized by Google

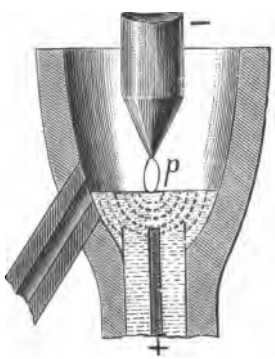
Material auch in Stabform von der Seite her unterhalb oder gleichzeitig mit der Polmasse in den Tiegel *a* eingebracht werden. Der sich beständig ergänzende Metallpol ist jedoch

Fig. 48.



nur dann erforderlich, wenn es sich um Schmelzung von Materialien handelt, die auch im flüssigen Zustande nicht leitend sind. Es gibt jedoch eine Anzahl Stoffe, die im festen (ungeschmolzenen) Zustande die Elektricität nicht leiten, im Schmelzofen aber zu einem Metall reduciert werden, das im flüssigen (geschmolzenen) Zustande gut leitend ist, z. B. Thonerde. Da diese Stoffe also im reducierten flüssigen Zustande den Bestand des Lichtbogens sichern, so ist hier eine weitere Zufuhr von Polmasse überflüssig, sobald erst ein Theil des Schmelzgutes flüssig geworden ist. In diesem Falle kann statt eines metallenen Leitungsdrahtes auch ein Kohlenstab benutzt werden, der die Schmelzung des beigemischten Metalles einleitet und hierdurch den flüssigen

Fig. 49.



Digitized by Google

positiven Pol schafft. Es kann auch ein Leitungsdraht von dem gleichen Metall benutzt werden, das erzeugt werden soll. Ferner kann bei nichtleitendem Schmelzmaterial der flüssige Pol auch dadurch ergänzt werden, dass man dem Material eine entsprechende Menge Metall beimischt. Wenn solche Stoffe geschmolzen werden, die im geschmolzenen Zustande den elektrischen Strom leiten und somit den Bestand des Lichtbogens sichern, so wird die Einführung einer besonderen leitenden Polmasse überflüssig, sofern der Schmelztiegel selbst aus einem leitenden Material, z. B. Lichtkohle, besteht. Besonders vortheilhaft ist das vorliegende Verfahren zur Herstellung von Legierungen. Soll z. B. Aluminiumbronze aus Thonerde und Kupfer gewonnen werden, so wird zugleich mit der Thonerdekohlenmischung eine entsprechende Menge Kupfer in den Schmelztiegel eingeführt. Am besten umgibt hierbei das zu schmelzende Gemisch aus Thonerde und Kohle den aus Kupfer bestehenden Poldraht. Je nach der Beschaffenheit, die man für die Legierung wünscht, wird dickerer oder dünnerer Kupferdraht angewendet. Der sich in diesem Falle zunächst bildende Kupferpol hat für die Gewinnung der Aluminiumbronze den erheblichen Vortheil, dass die Reduction der Thonerde sich innerhalb flüssiger Metallmasse, also unter vollständigem Luftabschluss, vollzieht, und dass jedes Aluminiumpartikel in statu nascendi mit flüssigem Kupfer zusammentrifft, so dass auch sofort die Legierung stattfindet und somit ein Verbrennen der Aluminiumpartikel nicht eintreten kann. Auch zur Reduction von Erzen eignet sich das vorliegende Verfahren im hohen Grade, und es empfiehlt sich hierbei, mit den betreffenden Erzen zugleich einen abschmelzenden positiven Leitungsdraht aus demjenigen Metall einzuführen, das durch die Reduction des Erzes gewonnen wird. Das vorliegende Verfahren ist schließlich auch dann noch anwendbar, wenn das zu reducierende Erz

Digitized by Google

in der Hitze des Schmelzofens nicht ein flüssiges Metall liefert, sondern in Dampfform übergeht, z. B. bei Darstellung von Natrium. In diesem Falle wird die betreffende Masse, hier also eine Mischung von kohlensaurem Natron und Kohle, von unten in den Ofen eingeführt, und der aus Kupfer oder Eisen bestehende Leitungsdraht so rasch eingeschoben, dass beständig ein flüssiger Metallpol vorhanden ist. Sobald die betreffende Mischung in den flüssigen Metallpol eintritt, findet die Reduction des Metallpoles statt. Die sich entwickelnden Dämpfe steigen durch die Polmasse hindurch oben in den Tiegel. Sie werden von hier aus abgezogen und in bekannter Weise zu flüssigem Metall condensiert.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur continuierlichen Schmelzung oder auch Reduction mittelst des elektrischen Lichtbogens, darin bestehend, dass das Schmelzgut oder das zu reducierende Material unterhalb des Niveaus der flüssigen Polmasse zugeführt und demzufolge nicht direct durch den Lichtbogen, sondern durch Wärmeabgabe der Polmasse innerhalb derselben zur Schmelzung, beziehungsweise Reduction gelangt. 2. Die stetige Ergänzung der gewünschtenfalls in legiertem Zustande mit dem Schmelzgute oder dem reducierten Materiale abfließenden Polmasse: *a)* Durch getrennte seitliche oder untere Einführung eines als Leitungsdraht dienenden Stabes, oder *b)* durch Einschalten eines solchen Stabes innerhalb des eingeführten zu schmelzenden oder zu reducierenden Materiales selbst. 3. Ein Apparat zur continuierlichen Schmelzung oder auch Reduction, charakterisiert durch eine im Boden oder seitlich angebrachte Zufuhröffnung für das Schmelzgut oder das zu reducierende Material, eine, die Polmasse auf constanter Höhe erhaltende Abflussöffnung *(e)* und geeignetenfalls eine seitliche, in die Polmasse ausmündende Öffnung für die stetige Zufuhr des die Polmasse ergänzenden leitenden Materiales *f*.

Myrtil & Bernard[1]) verwenden ein Gemisch von Kohle und Thonerde als Anode bei der Elektrolyse von Kochsalz. Sie wollen so in ein und demselben Process

[1]) F. P. 179.718; Lum. él. 24, 545; B. P. 76.678.

Digitized by Google

Chloraluminium und daraus Aluminium elektrolytisch gewinnen.

P. L. T. Héroult elektrolysiert Thonerde ohne[1]) oder mit[2]) Kryolith als Flussmittel. Die Kathode besteht, wenn man Aluminium erhalten will, aus Kohle, bei der Gewinnung einer Legierung aus geschmolzenem Metall. Die Kohlenstab-Anode wird durch den frei gemachten Sauerstoff verbrannt, so dass keine Polarisation auftreten kann. Einen geeigneten Apparat zeigt Fig. 50. Ein als Kathode dienender Kohlentiegel *a* wird in einen größeren *b* eingepackt. Der als Anode dienende Kohlenstab *c* geht durch eine Öffnung im Deckel. Oberhalb umgibt ihn ein Rohr *d*, das ihn vor der Einwirkung der Hitze schützt und den Gasen als Abzug dient. Ebenso ist der Leiter e^1 durch ein Rohr d^1 geschützt. Der Deckel ist mit feuerfestem Thon lutiert.

Fig. 50.

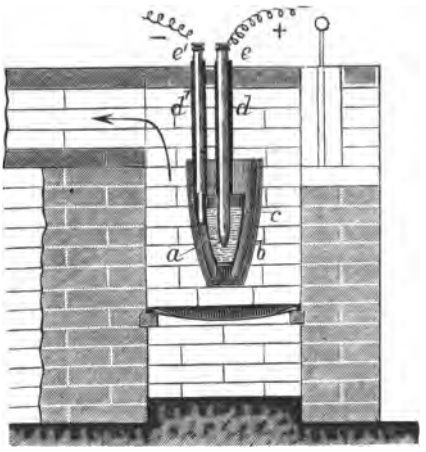
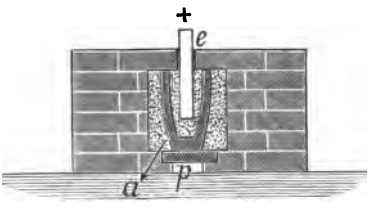


Fig. 51.



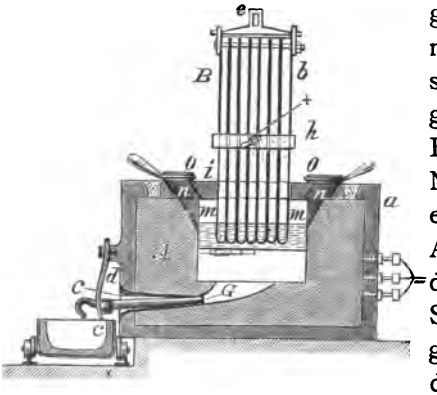
Der Kryolith wird nicht elektrolysiert. Es ist nur von Zeit zu Zeit Thonerde nachzugeben. — Zur Gewinnung von Legierungen

[1]) F. P. 170.003 vom 15. 4. 1887; B. P. 77.100 vom 16. 4. 1887; E. P. 7426 vom 21. 5. 1887; A. P. 387.876 vom 14. 8. 1888. — [2]) F. P. 175.711 vom 23. 4. 1886.

Digitized by Google

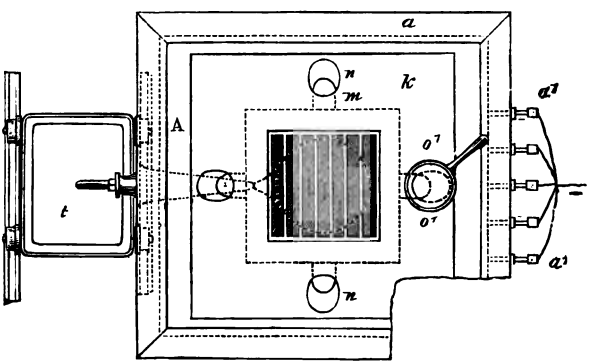
dient der in Fig. 51 abgebildete Apparat. Ein Kohlentiegel *a* steht auf der leitenden Platte *p* und ist von gepulverter Kohle umgeben. Das Legierungsmetall, z. B. Kupfer, wird zuerst durch den Strom geschmolzen. Dann gibt man Thonerde nach und stellt die durch den Deckel gehende Anode *e* ein. Eine Anordnung zum Nachbeschicken mit Thonerde ist vorgesehen. Das Aluminoxyd wird durch das Silicat ersetzt, wenn Silicium-Aluminium-Legierungen dargestellt werden sollen.

Fig. 52.



Ein von der Schweizerischen Metallurgischen Gesellschaft[1]) verbesserter Apparat (Fig. 52 und 53)

Fig. 53.



hat als positiven Pol ein Bündel *B* aus Kohlenplatten *b*,

[1]) D. P. 47.165 vom 8. 12. 1887; E. P. 16.853 vom 7. 12. 1887.

Digitized by Google

während flüssiges Metall am Boden oder Grund eines Kohlentiegels *A* den negativen Pol bildet. Der Grund des Tiegels *A* hat einen den continuierlichen Betrieb ermöglichenden Auslauf *C*. Ein auf dem Boden isoliert aufliegender, oben offener Kasten *a* aus Eisen oder anderem Metall wird mit einer starken Ausfütterung *A* von Kohlenplatten versehen, die unter sich durch einen Kohlenkitt verbunden werden; dieser Verbindungskitt kann beispielsweise Theer, Zuckersyrup oder Fruchtzucker sein. Der das Bassin *A* umschlossen haltende Kasten *a* soll auch gut leitend sein. Will man eine sehr günstige Leitungsfähigkeit erzielen durch innigste Berührung der äußeren Bassinkohlenwände mit der Innenwand des Kastens *a*, so wird der Kasten *a* um den Kohlentiegel herum gegossen. Im Kasten *a* sind, dem negativen Leitungskabel zugewendet, eine Anzahl Stifte a^1 aus Kupfer, die den elektrischen Strom mit geringsten Widerständen nach innen zum Bassin führen. Der Boden des Bassins *A* hat an seiner tiefsten Stelle einen seitlichen Canal *C*, der mit einem Kohlenstab geschlossen werden kann. In das Bassin *A* hinein taucht die positive Elektrode *B*, deren einzelne Kohlenplatten *b* aufeinander gelegt sind. Die Kohlenplatten *b* können mit Zwischenräumen versehen sein, die mit einem leitenden Metall z. B. Kupfer, oder mit weicher Kohle ausgefüllt sein können. Am oberen Ende sind die Kohlenplatten *b* zusammengefasst durch ein Rahmenstück, dessen Öse *e* zum Einhängen in eine Kette dient, mittelst der das Kohlenbündel *B* eingestellt und höher oder tiefer gehoben werden kann. Das die Peripherie des Kohlenbündels umschließende Rahmenstück *k* ist mit den nöthigen Klemmvorrichtungen, wie Schrauben und dergl., zur Fixierung des + Kabels versehen. Mit Ausnahme eines für die verticale Bewegung des Kohlenbündels nöthigen Spielraums *i* wird die Öffnung des Bassins *B* durch Graphitplatten *k* überdeckt, worin einige Öffnungen *n*

Digitized by Google

zur Materialeinführung angebracht sind. Entsprechend diesen Öffnungen *n* finden sich an den Seitenwänden des Bassins nöthigenfalls auch die Aussparungen *m*. Diese Canäle *m n* dienen auch für die Ableitung der sich im Bassin entwickelnden Gase. Die mit einer Einfassung o^1 sammt Griff versehenen beweglichen Platten *o* dienen zum Zudecken der Löcher *n* während der verschiedenen Phasen des Schmelzprocesses. Zwischen der Graphitplatte *k* und dem Rande des Kastens *a* ist eine Ausfüllung von Holzkohlenpulver. Zum Beginn der Operation bringt man zerkleinertes Kupfer in das Bassin *A*. Das Kohlenbündel *B* wird hierauf dem Kupfer entgegengebracht, der Strom geht durch das Kupfer und bringt es zum Schmelzen. Sobald das als negativer Pol dienende Bad aus flüssigem Kupfer vorhanden ist, bringt man auch Thonerde in das Bassin und hebt das Bündel *B* noch etwas höher. Man speist das Bassin ganz nach dem Fortschreiten der elektrolytischen Metallgewinnung weiter, und zwar continuierlich oder in Intervallen, sowohl mit Kupfer als auch mit Thonerde. Die Höhenregulierung des Kohlenbündels kann auch automatisch stattfinden, indem man die das Kohlenbündel *B* tragende Kette z. B. mit einem reversiblen dynamoelektrischen Motor (der vom Ampèremeter aus reguliert wird) in Verbindung setzt, der als elektrischer Regulator wirkt. Zum Ablassen der angesammelten flüssigen Aluminiumbronze wird die mit Kohle ausgefütterte Ingotform *t* unter das Stichloch *C* gebracht und der Verschluss des Kohlenstabes aufgehoben durch des letzteren Zurückziehen. Wenn diese Form gefüllt ist, wird der Kohlenstab wieder in seine Verschlussposition zurückgelassen. Der elektrolytische Scheidungsprocess nimmt seinen Fortgang, indem das Kohlenbündel wieder tiefer gestellt wird und das Einfüllen von Kupfer und Thonerde ins Bassin *A* weiter fortgeht. Die sich als vortheilhaft erweisende, zur Verwendung kommende

Digitized by Google

Stromintensität beträgt circa 1300 *A* bei einer Spannung von circa 12—15 *V*. Das dem beschriebenen Apparat zugrunde liegende, eben beschriebene Verfahren erlaubt alle verschiedenen Aluminiumlegierungen, ausgenommen derjenigen Metalle, die bei dem Aluminiumschmelzpunkt sich verflüchtigen, herzustellen. Man braucht hierfür nur Kupfer durch das für die bezügliche Aluminiumlegierung nöthige Metall zu ersetzen. Auch lassen sich direct gemischte Verbindungen herstellen, z. B. eine Verbindung von Kupfer mit Silicium und Aluminium durch Verwendung von beliebiger kieselsaurer Thonerde.

Patentanspruch: Zum continuierlichen Schmelzen und Zersetzen von Aluminiumverbindungen oder beliebigen Erzen auf elektrolytischem Wege ein Apparat, dessen positiver Pol von dem flüssigen Kupfer oder zu demselben Zwecke dienlichen Metall gebildet wird, das am Grunde des Kohlentiegels oder aus Kohlenplatten bestehenden Bassins *A* sich befindet, das mit einem sogenannten Stichloch *C* versehen und von einem Metallkasten *a* umgeben ist.

Eine letzte Verbesserung erfuhr der Héroult-Process durch M. Kiliani[1]). Er ging von folgenden Erwägungen aus. Erfolgt bei der Elektrolyse feuerflüssiger Körper die Erhitzung des Elektrolyten allein durch den Strom, so ist die erhitzte Zone auf den Raum zwischen den Elektroden beschränkt, sofern nicht der Strom so stark gewählt wird, dass die Masse zwischen den Elektroden weit über ihren Schmelzpunkt erhitzt und Wärme auch an die weitere Umgebung abgegeben wird. Eine solche Erhitzung aber wirkt der Ausscheidung der Jonen entgegen, da sie in feuerflüssigen Elektrolyten umso leichter wieder aufgelöst werden, je höher die Temperatur ist. Im Interesse einer ökonomischen Arbeit muss also die Temperatur des Elektrolyten möglichst niedrig gehalten werden. Macht man nun den Strom so

[1]) D. P. 50.508 vom 21. 4. 1889; E. P. 6745 vom 20. 4. 1889.

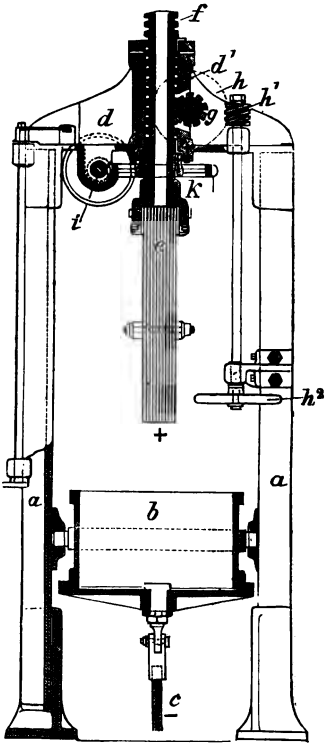
Digitized by Google

stark, dass die Masse nur eben geschmolzen bleibt und gut leitet, so bildet sich bei den bisherigen Elektroden — die nur in senkrechter Richtung eine minimale, lediglich ein Nachschieben der abgebrannten Kohlenelektrode bis auf constante Polentfernung bezweckende Bewegung gegeneinander hatten — an der Oberfläche des Bades eine feste Kruste, die das continuierliche Zugeben neuer Masse, ihre Mischung mit dem Schmelzfluss, sowie die Regulierung der Elektrodenentfernung, also überhaupt ein continuierliches regelmäßiges Arbeiten unmöglich macht. Sorgt man aber dafür, dass eine der Elektroden oder beide sich continuierlich bewegen, speciell pendelnd, centrisch oder excentrisch rotierend, so wird die Kruste successive immer wieder in die geschmolzene Masse hineingerührt. Es bleibt dann einerseits an der Oberfläche der zu elektrolysierenden Masse eine Öffnung zum Nachgeben neuer Masse, die gut in die geschmolzene Masse eingerührt wird, und andererseits lässt sich die durch Abbrennen der Elektroden veränderte gegenseitige Entfernung dieser wieder leicht auf das ursprüngliche Maß zurückführen. Eine einfache concentrische Drehung kann für ein zufriedenstellendes Resultat oft schon genügen, doch sollte man dann der tauchenden Elektrode einen Querschnitt geben, der vorspringende Theile hat, also überhaupt eine eckige oder unregelmäßige Form. Falls der Querschnitt der tauchenden Elektrode hingegen ein ganz oder annähernd concentrischer ist, soll man die Bewegung der Elektrode excentrisch anordnen, was am einfachsten dadurch geschehen kann, dass man die Elektrode excentrisch zur Drehung derselben einsetzt, oder was auch durch einen beliebigen speciellen excentrischen Mechanismus geschehen könnte. Auf beistehender Zeichnung (Fig. 54) ist beispielsweise die einfache concentrische Anordnung der Elektrodenachse mit concentrisch eingesetzter eckiger Elektrode gezeigt. Säulen tragen das

Digitized by Google

Gefäß für die feuerflüssig zu elektrolysierende Masse; in das Gefäß wird der negative Strom von unten eingeführt. Die Brücke der beiden Säulen hat die Vorrichtung zum Halten und Bewegen der positiven Elektrode. Von der Schneckenwelle aus wird die tauchende Elektrode also in beständiger Rotation erhalten, während durch Handrad ihre Höher- oder Tieferstellung bewerkstelligt wird.

Fig. 54.



Patentansprüche: 1. Bei der Elektrolyse feuerflüssiger Körper das Verfahren, eine oder beide der Elektroden continuierlich oder pendelnd oder centrisch oder excentrisch rotierend zu bewegen, zu dem Zwecke: *a)* Die Oberfläche des Elektrolyten vor dem Einfrieren zu schützen; *b)* die aufgegebenen, festen Zuschläge in den bereits geschmolzenen Massen des Bades gleichmäßig zu vertheilen. 2. Zur Ausführung des unter 1. angegebenen Verfahrens ein Apparat für die Elektrolyse feuerflüssiger Körper, bei dem eine der Elektroden pendelnd oder centrisch oder excentrisch rotierend sich bewegt und zugleich in der Höhe verstellbar ist.

Die Héroult'schen Patente wurden von der Schweizerischen Metallurgischen Gesellschaft erworben, die im Juli 1888 mit dem fabriksmäßigen Betriebe begann[1]).

[1]) Vgl. Schweiz. Bauztg. (1889) 12, 28; El. Anz. 1888, 423; ferner Lentz, Z. Ver. d. Ing. (1889) 33, 301; H. Wedding, Verh. Ver. Gewerbfl. Sitzungsber. 1892, 125; K. Styffe, Jern-Kontorets-Annaler 1892; Öst.

Digitized by Google

Nachdem sie im November 1888 mit der Allgemeinen Elektricitäts-Gesellschaft die Aluminium-Industrie-Actien-Gesellschaft mit 10 Mill. Mk. Capital begründet hatte, wurden die Anlagen vergrößert, so dass 1891 täglich 1000 *kg* Aluminiumlegierungen hergestellt werden konnten. Dann ging man auf die Gewinnung von reinem Aluminium über und dehnte die Fabrikation noch mehr aus. Seit Mitte 1893 werden täglich 2500 *kg* Aluminium gewonnen.

In Frankreich arbeitete die Société Electro-métallurgique Française nach J. W. Richards[1]) nach dem Héroult-Process von 1889—1893 in Froges[2]) bei Grenoble, später in La Praz am Arc in Savoyen, wo 1350 *kg* reines Metall an einem Tage erzeugt werden können.

Die Werke in Froges[3]) hatten zwei Dynamos à 7000 *A.* und 20 *V.* und erzeugten täglich 3000 *kg* Aluminiumlegierungen, d. h. 200 bis 300 *kg* Aluminium. 1893 wurden 50.000 *kg* 97,5 %igen Aluminiums gewonnen. Neuerdings sind nach R. W. Wallace[4]) 5 Dynamos à 8000 *A.* in Betrieb. Ein Pf.-Jahr kostet etwa 30,60 M.

Die British Aluminium Company verarbeitet nach J. W. Richards[5]) die reine Thonerde, die sie in Larne Harbor bei Belfast darstellt, an den Foyers-Fällen in Schottland nach dem Héroult-Verfahren mit 4000 Pf. (7500 *A.* und 64 *V.*) Sie kann 250 *kg* täglich erzeugen.

In Boonton, N. J., wurde nur wenige Monate mit 3500 *A.* und 35 *V.* auf Aluminiumbronze und Ferro-

---

Z. Berg-Hüttenw. (1893) 41, 491, der auch das Minet'sche Verfahren beschreibt; Engng. 50, 430; Z. ang. Ch. 1890, 486.

[1]) J. Frankl. Inst. (1896) 141, 376. — [2]) Ind. 1890, 409 u. 499. — [3]) Vgl. a. Ind. 8. 499; El. Rev. 16, 3 und (1897) 40, 671; El. Eng. 24. 4. 1896; Éclair. él. (1896) 7, 411. — [4]) J. Soc. Chem. Ind. (1898) 17, 308. — [5]) J. Frankl. Inst. (1896) 141, 376; vgl. a. Éclair. él. (1896) 7, 411; Iron a. Coal Trades Rev. 1896, 834; Sutherland, El. Eng. 14. 8. 1896.

Digitized by Google

aluminium von der United States Aluminium Metal Co. gearbeitet.

M. und E. Bernard (Erfinder Minet)[1]) wollen Aluminiumfluorid, dem Kochsalz zugemischt werden kann, nicht als Flussmittel, sondern als Elektrolyt gebrauchen (?). Bei der Gewinnung von Legierungen dient der aus dem Legierungsmetall hergestellte und außen durch Ziegel *c* (Fig. 55) geschützte Behälter *a b* als Kathode. *A* sind die Kohlenanoden. Die Schmelze wird bei *T* entfernt. Will man reines Aluminium gewinnen, so setzt man die Kathode *K* (Fig. 56) in den kleinen, auf

Fig. 55.

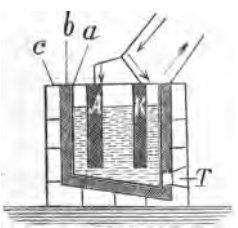
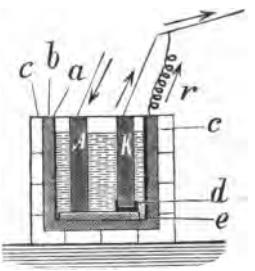


Fig. 56.



der Platte *e* stehenden Tiegel *d*, der ebenso wie die Kathode aus geschmolzener Thonerde, Calciumfluorid oder Kohlenblöcken besteht. Ein Theil des Stromes, der durch den Widerstand *r* geschwächt ist, wird dem metallenen Gefäß *a b* zugeführt. Das geschmolzene Metall sammelt sich in *d*. Hiezu sei bemerkt, dass die Gewinnung von Aluminium durch Elektrolyse von Kryolith schon Deville[2]) 1859 beschrieben hat.

Die erste kleine Versuchsanlage für den Minet-Process[3])

[1]) E. P. 10.057 vom 18. 7. 1887; F. P. 179.680 vom 17. 11. 1887; 183 651 vom 18. 10. 1888; 188.014 vom 7. 1. 1888. — [2]) Deville, L'Aluminium, S. 97. — [3]) Vgl. P. H. Ledeboer, Lum. él. (1889) 34, 162; Ponthière, Lum. él. (1890) 40, 272; Minet, Compt. rend. (1890) 111, 603; (1891), 112, 231 u. 1215.

Digitized by Google

wurde 1887 bis 1888 in Paris mit 250 *A.* und 12 *V.* betrieben. Eine größere [1]) arbeitete mit 1000 A. und 16 *V.* in Creil von 1888 bis 1891. Schließlich wurde [2]) eine Anlage auf industrieller Basis in St. Michel (Savoyen) errichtet.

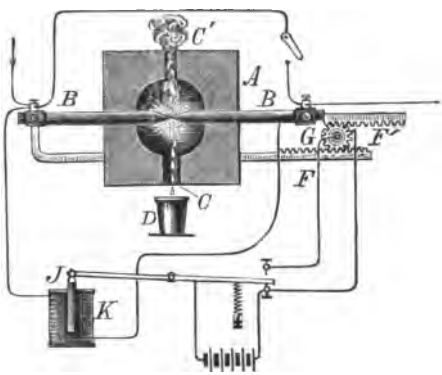
An letzterem Orte macht die Société Industrielle de l'Aluminium 4000 Pf. nutzbar. Ein Wasserfall liefert [3]) 1200 Pf. Man arbeitet mit 6000 *A.* und 7—8 *V.* und erzeugt täglich 400 *kg*. Nach anderen Angaben von Minet [4]) werden zur Elektrolyse eines geschmolzenen Gemenges von 70 Th. Natriumchlorid und 30 Th. Aluminiumnatriumfluorid mit 4000 *A.* 7,5 *V.* gebraucht. Man erhält damit 1 *kg* Aluminium in 1 Std., was einer Stromausbeute von 75 % entspricht. Nach anderen Angaben [5]) ist diese 70 %, entsprechend 1 *kg* Aluminium durch 8 Pf.-Stdn. Das Bad wird mit einem Gemenge von Thonerde und Aluminiumfluorid gespeist; zeitweise wird eine kleine Menge Kochsalz zugesetzt. Die elektrolytische Reaction beruht nach Minet's Ansicht [6]) wesentlich auf der Zersetzung des Aluminiumfluorids. Es muss also freies Fluor entweichen. Dies widerspricht den in Froges gemachten Beobachtungen, wo man annimmt, dass das Fluor sich sofort im Augenblicke des Freiwerdens mit der Thonerde umsetzt. Moissan stellt es als möglich hin, dass das Fluor auch in Form des geruchlosen, gegen Wasser und Glas indifferenten Kohlenstofffluorids entweichen könne. In obigem Bade tritt eine eben deutlich bemerkbare Potentialdifferenz auf, wenn die Leiter aus einer neuen und einer schon als

[1]) Z. El. 1889, 447; Dingl 275, 254; Lum. él. (1889) 34, 47. — [2]) El. Rev. 29, 64. — [3]) Lum. él. (1894) 51, 10. — [4]) 2. internat. Congr. angew. Chem.; Z. Elektroch. (1896) 3, 169; Electroch. 2, 6; — [5]) Rev. Phys. Chim. (1897) 1, 55. — [6]) Vgl. a. Wahl, Chem. N. (1890) 60, 292.

Digitized by Google

Elektrode benutzten Kohle bestehen. Die Potentialdifferenz zwischen Kohle und Eisen ist schon beträchtlicher, die zwischen Kohle und geschmolzenem Aluminium beträgt bis zu einigen Volt. Minet berechnet die Anlagekosten für eine Fabrik, die an den Bädern mit 1000 el. Pf. arbeitet, Wasserkraft vorausgesetzt, zu 480.000 M.; die täglichen Ausgaben für einen Betrieb von jährlich 330 Tagen zu 22 Arbeitsstunden zu 193,6 M., gleich 0,009 M. für 1 Pf.-Std. an den Bädern. Von den 40 Pf., die zur Erzeugung von 1 *kg* Aluminium in 1 Std. nothwendig sind, werden nach Minet[1]) 16 für die chemische Reaction, 24 zur Überwindung des Widerstandes gebraucht. Das Etablissement in St. Michel wurde neuerdings von einer französischen Gesellschaft erworben, die nach den Hall-Patenten[2]) arbeiten will.

Fig. 57.



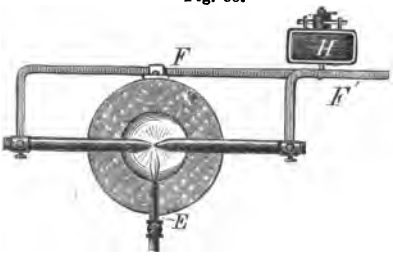
M. G. Farmer[3]) mischt Korund oder concentrierten Alaun mit gepulverter Gaskohle, verarbeitet mit Melasse zu einer steifen Paste, bringt in die Form cylindrischer Stäbe und setzt diese Stäbe als Elektroden der Hitze des elektrischen Lichtbogens aus. Die Stäbe, die leicht auszuwechseln sind und hohl gemacht werden können zur Füllung mit gepulverten Aluminiumverbindungen, befinden sich in einem Ofen *A* (Fig. 57 und 58) aus wärmeschützendem Material, der unten

[1]) Eclair. él. 1. 8. 1896. — [2]) Siehe S. 177. — [3]) E. P. 10.815 vom 6. 8. 1887.

Digitized by Google

eine Öffnung C für das nach Tiegel D abtropfende Metall und oben eine solche C^1 zum Entweichen der Gase hat. Ein Gemisch von Luft und Gas, oder Luft und Zinkdampf, oder Dampf und Kohlenwasserstoffen wird dabei durch Düse E in den Lichtbogen eingeblasen. Die Kohlen BB sind an Rahmen FF^1 befestigt. An diese greift ein Rad G ein, das durch einen Motor H getrieben wird. Dessen Gang wird durch ein Solenoid K und einen Plunger J geregelt. Wenn die dem Korund beigemischte Kohle allein die Thonerde bei der Hitze des Lichtbogens nicht zu reducieren vermag, wird dies auch dem eingeblasenen Zinkdampf oder den Kohlenwasserstoffen nicht gelingen. Was Luft oder Wasserdampf dabei bezwecken sollen, kann Kiliani nicht absehen. Doch nicht etwa eine durch Verbrennung hervorgerufene Temperaturerhöhung? Der Umstand, dass bei der Hitze des Lichtbogens Wasser- und Kohlensäure längst dissociieren, würde diesen Theil des Verfahrens als überflüssig erscheinen lassen, wie er denn auch aus anderen naheliegenden Gründen nur schädlich wirken kann.

Fig. 58.



Nach der vorliegenden Beschreibung[1]) konnte Neues an dem Verfahren von J. Dreyfus, Aluminiumbronze im Kohlentiegel im elektrischen Lichtbogen zu erzeugen, nicht gefunden werden.

Bei der A. Winkler'schen[2]) elektrolytischen Darstellung von Aluminium aus Thonerde besteht die Neuerung in der Verwendung von geschmolzener phosphorsaurer oder

[1]) Lum. él. (1888) 29, 547. — [2]) D. P. 45.824 vom 15. 5. 1888.

Digitized by Google

borsaurer Thonerde oder einer Mischung beider Verbindungen. Man kann bei der Darstellung des Elektrolyten durch Zusammenschmelzen von Thonerde oder Kaolin mit Phosphorsäure und Borsäure das Verhältnis der Säuren zu einander nach Belieben abändern, ohne die Ausscheidung des Aluminiums zu beeinträchtigen; dagegen ist jeder Zusatz von Alkalien oder alkalischen Erden zu vermeiden, weil durch diese die Thonerde im Gesammtmolecül in Säurestellung gelangt und dann nicht Aluminium, sondern das Metall des Alkalis oder der alkalischen Erde am negativen Pol ausgeschieden wird. Die Elektrolyse erfolgt zwischen Kohlenelektroden unter beständigem Ersatz der zerlegten Thonerde und der oxydierten Kohle.

Patentanspruch: Elektrolytische Darstellung von Aluminium aus Thonerde, bestehend in der Verwendung von feuerflüssiger phosphorsaurer Thonerde oder borsaurer Thonerde oder einer Mischung beider Verbindungen als Elektrolyt.

Zum Auskleiden von Cowles'schen oder anderen Öfen verwendet J. C. Hobbs[1]) Sägespäne oder fein zerkleinertes Holz.

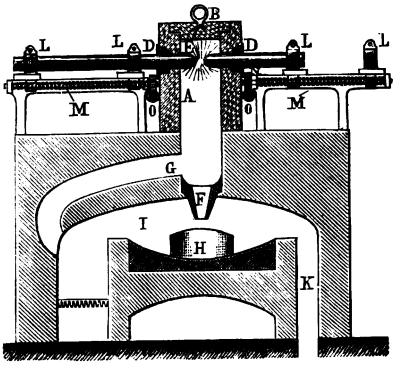
J. M. A. Gérard-Léscuyer[2]) mischt die zur Darstellung nothwendigen Substanzen als Pulver innig miteinander, formt aus der Mischung Stäbe, Stangen oder Barren und richtet diese an ihren Enden so zu, dass an den in Verarbeitung befindlichen Barren ein frischer Barren angefügt werden kann, und dass man diese Barren als Elektroden zur Erzeugung des Volta'schen Bogens benutzt, indem man sie mit ihren vorderen Enden einander in einem oben dicht abgeschlossenen Raum genähert hält, der auf einem Flammofen so angeordnet ist, dass das aus den Barren freiwerdende Metall in den letzteren tropfen kann, um der Raffination zu

[1]) E. P. 11.817 vom 16. 8. 1888. — [2]) D. P. 48.040 vom 6. 1. 1889; E. P. 18.994 vom 29. 12. 1888.

Digitized by Google

unterliegen. Im Nachfolgenden wird die Erfindung beispielsweise in ihrer Anwendung zur Darstellung von Aluminiumbronze beschrieben. Kupfer, Thonerde und Kohle werden, fein gepulvert, mit einem passenden Bindemittel, wie Theer, Zuckersyrup u. dergl. innig zu einer homogenen Masse zusammengemischt, und aus dem Gemisch werden durch hydraulische Pressen Stäbe, Stangen oder Barren, am zweckmäßigsten von cylindrischer Form, hergestellt. In jedes Ende solchen Barrens wird eine cylindrische, mit Muttergewinde versehene Höhlung eingetieft, und in die Höhlung des einen Endes wird ein mit entsprechendem Gewinde versehener Zapfen eingeschraubt, bestehend aus einer kurzen und dünnen Kupferröhre, die mit derselben Mischung ausgefüllt worden ist, aus der die Barren bestehen. Den Kupfergehalt dieser Zapfenfüllung kann man im Verhältnis zum Kupfergewicht der Röhren geringer annehmen. Zum Anfügen wird der eine Barren mit seiner Höhlung auf den aus dem anderen Barren vorstehenden Zapfen aufgeschraubt. Man kann auch beide Barrenenden einfach mit Gewinden versehen, um sie durch eine kupferne Muffe aneinander zu fügen. Nach Zurichtung der Enden werden die Barren unter Luftabschluss bis auf beginnende Rothglut erhitzt, um ihnen genügend Festigkeit zu geben. Der zur Ausführung des Verfahrens dienende Ofen (Fig. 59) setzt sich zusammen aus dem durch Deckel dicht abgeschlossenen elektrischen

Fig. 59.



Digitized by Google

Ofen, dessen Sohle durch den etwas konischen Canal *F* mit dem Flammofen communiciert, um das freiwerdende Metall in letzteren abtropfen zu lassen. Ein seitlicher Canal *G* führt das entstehende Kohlenoxydgas nach dem Flammofen, in dem es mit der aus dem Wärmeregenerator zugeführten heißen Luft zusammentrifft. Die Barren werden unter Führung von Schlitten getragen, die mittelst der durch Schnecke und Rad angetriebenen Schrauben *M* gegen den Ofen vorgeschoben werden können, in dem die Barren mit ihren vorderen Enden durch die mit Asbestdichtung *D* versehenen Öffnungen eindringen. Die Vorgänge im Ofen können durch eine Schaulinse beobachtet werden. Den Barren wird der Strom einer kräftigen Dynamomaschine durch die Basaltplatte des Schlittens zugeführt. Die entstandene Aluminiumbronze fällt in Tropfen nach der Sohle und in den Flammofen, wo sie Raffination erfährt. Das infolge der Reduction sich bildende Kohlenoxydgas tritt nach dem Flammofen durch den Canal *G*, an dessen Ausmündung es sich durch Zusammentreffen mit der aus dem Wärmeregenerator zuströmenden heißen Luft entzündet. Nach Maßgabe der durch die Linse zu beobachtenden Abnutzung der Barren schiebt man letztere mittelst Schrauben allmählich nach. Sind hierbei endlich die Schlitten in das Ende des ihnen möglichen Weges eingetreten, so setzt man einen frischen Barren an den der Behandlung weiter unterliegenden an, wobei ersterer Stützung in der Führung findet; dann nimmt man den den vorderen Barren im Schlitten festhaltenden Bügel *L* ab, bewegt den Schlitten unter den frisch angesetzten Barren und befestigt dann diesen durch Wiederaufsetzen des Bügels im Schlitten. Eine Arbeitsöffnung gestattet die auf der Sohle des Flammofens sich ansammelnde Metallmasse zur Trennung von der Schlacke mit Kalk oder anderen Flussmitteln zu versetzen; die Legierung wird von Zeit zu Zeit durch einen

Digitized by Google

Abstich entleert. Das gleiche Resultat lässt sich auch erreichen, wenn man unter jedem Elektrodenpaar zum Auffangen des Metalles einen Tiegel anordnet. Um an Aluminium reiche Bronzen herzustellen, nimmt man zur Bereitung der Barrenmasse die bei einer vorhergehenden Operation erhaltene Legierung in Gestalt von Pulver. Man pulverisiert sie sehr leicht dadurch, dass man sie geschmolzen auf eine sehr rasch rotierende Scheibe fallen lässt. Verwendet man die neue aluminiumreichere Legierung wiederum zur Zusammensetzung der Barrenmasse u. s. f., so kann man das Metall schließlich in einem sehr hohen Grade von Reinheit gewinnen. Das Verfahren kann in gleicher Ausführungsweise zur Gewinnung auch anderer Metalle und Metalllegierungen dienen, wie von Magnesium, Silicium u. s. w., selbst zur Gewinnung von Eisen, Kupfer, Blei u. a. Besitzen die Barren ungenügende Leitfähigkeit, so versieht man sie mit einer metallenen Seele, die als Stromleiter dient und gleichzeitig auch das Mittel zum Ansetzen des frischen Barrens bietet.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Gewinnung von Metallen und Metalllegierungen mit Hilfe von Elektricität, darin bestehend, dass man diese benöthigten Substanzen zu Stäben, Stangen oder Barren formt und diese an ihren Enden so zurichtet, dass man während der Verarbeitung frische Stangen, Stäbe oder Barren anfügen kann, und dass man diese Stangen, Stäbe oder Barren sämmtlich oder nur zum Theil als Elektroden zur Erzeugung des Volta'schen Bogens in einem Raum verwendet, der, über einem Flammofen angeordnet, mit diesem communiciert, so dass das unter der Einwirkung der durch den Volta'schen Bogen entwickelten Wärme freiwerdende Metall sich im Flammofen zur Raffination ansammeln kann, und wobei die vernutzte Barrensubstanz durch Anfügung frischer Barren continuierlich ersetzt wird. 2. Zur Ausführung des unter 1. angegebenen Verfahrens die Herstellung der Stangenstäbe oder Barren durch hydraulische Pressung der mit Hilfe geeigneter Bindemittel (Theer, Syrup oder dergleichen) bereiteten Mischung und die Anbringung von Schraubenlöchern und Schraubenzapfen, beziehungsweise

Digitized by Google

Schraubengewinden zum Aufschrauben einer Muffe an den Barrenenden behufs Anfügung des frischen Barrens an den der Reduction unterliegenden Barren. 3. Zur Ausführung des unter 1. angegebenen Verfahrens ein Apparat, zusammengesetzt aus einem Flammofen, einem auf diesem angeordneten elektrischen Ofen, in den die Stäbe, Stangen oder Barren mit ihren vorderen Enden nach Maßgabe ihrer Vernutzung etwa mittelst Schlittens oder Schraube ohne Ende eingeschoben werden, und wobei der elektrische Ofen mit dem Flammofen einerseits an der Sohle für den Übertritt des ausgeschiedenen Metalles. beziehungsweise der gebildeten Legierung, und andererseits durch seitliche Züge zur Abführung des entwickelten Kohlenoxydgases communiciert und die Barren (Stangen, Stäbe) sämmtlich oder nur zum Theil mit einer Elektricitätsquelle in Verbindung stehen.

Fig. 60.

Das theilweise ähnliche, mehr aber noch an das Menges'sche[1]) erinnernde Verfahren von O. Knöfler und H. Ledderboge[2]) wurde bereits früher[3]) beschrieben.

C. M. Hall[4]) elektrolysiert eine Lösung von Thonerde in der Schmelze eines Aluminium- Alkali- oder -Erdalkalidoppelfluorids. Fig. 60 zeigt eine Form des verwendeten Tiegels. Er besteht aus Metall, das auf folgende Weise mit reiner Kohle ausgefüttert wird. Man bringt in den Tiegel einen Kern, füllt den Zwischenraum mit einem Kohlenwasserstoff, wie Kohlentheer, aus, verkokt, entfernt den Kern, tränkt die Kohle wieder mit Theer, verkokt und fährt so fort, bis die Ausfütterung dicht genug ist. Zur Gewinnung reinen Aluminiums bestehen beide Elektroden aus Kohle oder aus Metall, das mit Kohle überzogen ist, und sind durch eine Scheidewand getrennt, um das emporsteigende Aluminium zu schützen. Bei der Darstellung von Legierungen

[1]) Vgl. S. 148. — [2]) D. P. 49.329 vom 6. 2. 1889. — [3]) S. 82. — [4]) E. P. 5669 vom 2. 4. 1889; A. P. 400.664—400.667 vom 2. 4. 1889 u. 400.766.

Digitized by Google

nimmt man die Anode aus dem Metall, mit dem das Aluminium legiert werden soll. Die Legierung sammelt sich am Boden des Tiegels. Je nach der gewünschten Legierung können entsprechende Doppelfluoride angewandt werden. Die Ausfütterung kann als Kathode dienen. Der Badwiderstand wird verringert, wenn von Zeit zu Zeit etwas Calciumchlorid zugefügt wird. Auch Zusatz von Lithiumfluorid soll[1]) ein besser arbeitendes Bad geben.

Von Juni 1887 bis Mitte 1888 stellte Hall[2]) Versuche im kleinen auf den Cowles-Werken in Lockport an, die aber ökonomisch unvortheilhaft ausfielen. Erst als die Pittsburgh Reduction Company[3]) mit 4,2 Mill. M. Capital gegründet war, konnten im November 1888 22,5 *kg* pro Tag erzeugt und mit 4,2 M. per *kg* verkauft werden. Es wurden 1700—1800 *A.* und 16 *V.* benutzt, die im Anfange 1890 auf 5000 *A.* und 50 *V.* erhöht wurden. 1891 wurde die Anlage von Pittsburgh nach New-Kensington, Pa. verlegt. Hier wurden 1500 Pf. gebraucht und 1894 etwa 900 *kg* in 1 Tage erzeugt. Die Herstellungskosten betragen kaum 3,35 M. für 1 *kg* und werden nach dem Director A. E. Hunt[4]) auf die Hälfte heruntergebracht werden können. Von 1890—1894 arbeitete eine Anlage in Patricoft (Lancashire) mit einer täglichen Production von 135 *kg*. Am 26. August 1895 wurde die Anlage an den Niagara-Fällen[5]) in Betrieb genommen. Hier dienen nach O. E. Dunlap[6])

---

[1]) E. P. 5670 vom 2. 4. 1889; A. P. 503.929; vgl. a. Dagger, El. Rev. 28, 803. — [2]) Über sein Verfahren vgl. E. F. Dürre, Z. Ver. d. Ing. (1894) 38,1366; Langley, J. Am. Chem. Soc. (1894) 16, 49; ferner El. World 16, 294; Lum. él. 34, 86. — [3]) Vgl. Z. ang. Ch. 1890, 685. — [4]) Techn. Quart. 1891, 1; Lum. él. 39, 29. — [5]) S. a. El. World (1896) 27, 77. — [6]) El. (1896) 36, 374; West. El. vom 11. 7. 1896; Elektrot. Z. (1896) 17, 232. Eine ältere Anlage beschreibt Amer. Manufact. (1891) 47, 7; Z. ang. Ch. 1891, 649.

Digitized by Google

als Behälter zwei Reihen in Serien geschalteter, mit Kohle ausgekleideter eiserner Tiegel, die als Kathoden wirken. Das Metall wird täglich mit eisernen Kellen ausgeschöpft. Der Process wird jedesmal monatelang fortgeführt, da die Abnutzung der Tiegel sehr gering ist. Jeder Tiegel erfordert 6—8 *V.* Spannung. Der zur Verfügung stehende 2000 *V.*-Drehstrom wird erst auf 115 *V.* pro Phase transformiert und dann in Gleichstrom von 160 *V.* umgewandelt. Die Leistung der Anlage beträgt 1600 K.-W., jetzt das Doppelte, so dass $2^1/_2$ *t* täglich erzeugt werden können. Eine neue Anlage am Niagara hat 6 Dynamos, jede zu 750 Pf., und soll 2200 *kg* täglich erzeugen. Die Fabrik in New-Kensington, Pa., braucht nach J. W. Richards[1]) 1500 Pf. und erzeugt täglich durchschnittlich 900 *kg* Aluminium, so dass nach Ausführung der Erweiterungsbauten in allen Anlagen zusammen 2000 *t* jährlich dargestellt werden können. Zur Gewinnung von 1 *kg* Aluminium sind[2]) 16 K.-W.-Stdn. nöthig. Dabei wird nach J. W. Langley[3]) etwa 1 *kg* Anodenkohle verbraucht. Das Ausbringen beträgt 70 %.

J. B. Hall[4]) formt sowohl die Anode als den die Kathode bildenden Tiegel aus einer Mischung von Thonerde und Kohle. Das Bad besteht aus einer Schmelze der Chloride des Aluminiums, Calciums und Lithiums. Das reducierte Aluminium wird unten aus dem Tiegel abgestochen. Die Anoden werden in dem Maße, wie sie sich abnutzen, durch neue ersetzt. Ist nicht genug Aluminium im Bade, so wächst der Widerstand, und es entwickelt sich Kohlenoxyd statt der normal entstehenden Kohlensäure. (Sehr ähnlich dem Vorigen.)

Nach M. J. Berg[5]) wird ein Gemenge von fein gepulvertem

[1]) J. Frankl. Inst. (1896) 141, 371. — [2]) Eng. Min. J. vom 22. 6. 1895. — [3]) J. Am. Chem. Soc. 1894, 49. — [4]) Lum. él. (1894) 52, 20; Eng. Min. J. 22. 6. 1895. — [5]) D. P. 56.913 vom 22. 3. 1890; E. P. 2002 vom 6. 2. 1890; B. P. 91.178 vom 7. 7. 1890; Ind. 10, 192.

Digitized by Google

Koks oder Kohle, Natrium- oder Kaliumnitrat, Schwefelkalium- oder Schwefelnatrium mit einer fein gepulverten Substanz, wie Kryolith, Bauxit, Websterit, Thonerdesulfat, rohem Thon oder Ziegelpulver, Kaolin oder Schmirgel, in einen Graphittiegel zwischen zwei gut leitende Elektroden aus dichter Kohle eingeführt. Durch diese Mischung lässt man einen elektrischen Strom von 20 bis 50 *V.* Spannung und 1000 bis 10000 *A.* Stärke, je nach den benutzten Substanzen, hindurchgehen. Die Gegenwart von Kohlenstaub macht die Masse leitend; die aluminiumhaltigen Körper schmelzen und scheiden am negativen Pol das metallische Aluminium aus, das geschmolzen und im flüssigen Zustande als Wärmeregulator dient. Gleichzeitig werden die fremden Metalle und das Silicium, die bei Anwendung von Thon und Ziegeln auftreten, durch die Nitrate verbrannt und scheiden sich als Oxyde aus. Diese Wirkung der Nitrate beruht in der Eigenschaft des metallischen Aluminiums, sich selbst in geschmolzenem Zustande nur oberflächlich zu oxydieren und sich in Salpetersäure nicht zu lösen, während metallisches Eisen durch erwärmte Salpetersäure unter Entwicklung von Stickoxyd zu Oxydsalz umgewandelt und Silicium beim Glühen zu Kieselsäure verbrannt, bezw. durch das vorhandene Alkali in kieselsaures Salz umgewandelt wird. Bekanntlich bilden aber das Eisenoxyd und die Kieselsäure, bezw. die kieselsauren Salze die Componenten der Schlacke und bleiben daher als solche beim Abfließenlassen des reinen Aluminiums zurück. Bei Anwendung der Alkalisulfide vollzieht sich die Überführung der verunreinigenden Metalle, z. B. des Eisens, in die Schlacke in der Weise, dass zunächst die Schwefelverbindungen, z. B. Schwefeleisen, gebildet werden, die dann entweder zum Theil direct als solche oder zum Theil, nachdem sie zu Oxyd verbrannt sind, in die Schlackenbildung eintreten. Bei den Versuchen in größerem Maßstabe

Digitized by Google

verfährt man so, dass man in den Schmelzofen, der vorzugsweise einen rechtwinkligen Querschnitt besitzt, und an dessen unterem Ende sich ein Abstichloch befindet, ein Gemenge der eben genannten Substanzen in folgenden Gewichtsverhältnissen einbringt: 90 *kg* Kryolith, 5 *kg* Retortenkohlen, 5 *kg* Bauxit und 2 *kg* Nitrat oder Sulfid. Der Schmelzofen ist unter Anwendung von Kohlenplatten so construiert, dass er die negative Elektrode bildet; man senkt dann die positive Elektrode in Gestalt einer Platte, eines Blockes oder einer Stange aus Kohle in die aus kleinen Stücken bestehende Mischung ein und lässt den elektrischen Strom hindurchgehen. Die Mischung und die positive Elektrode werden bald glühend, und man hat, da der Strom durch ein Ampèremeter geht, darauf zu sehen, dass er möglichst constant bleibt. Nach Verlauf weniger Minuten wird die ganze Masse so flüssig wie Wasser. Man fügt nunmehr Bauxit zu und bemerkt, dass er schmilzt, und sich in dem Bade mit dem geschmolzenen Kryolith vermischt. Wendet man an Stelle des Bauxits irgendeine andere Aluminiumverbindung an, z. B. Schmirgel oder Ziegelstein, Thon u. s. w., so ist die Art und Weise des Verfahrens die gleiche wie für Bauxit. Hat der elektrische Strom, dessen man sich bedient, keine sehr große Intensität, so dass die Mischung nicht gut schmilzt, so kann man so verfahren, dass man zur Unterstützung des Schmelzprocesses auf gewöhnlichem Wege erzeugte Hitze zu Hilfe nimmt. Indessen ist es unter allen Umständen vorzuziehen, sich nicht der gewöhnlichen Wärme zu bedienen, sondern einen Strom von ausreichender Intensität, z. B. von 1500 bis 2000 *A.*, anzuwenden, wobei man darauf zu achten hat, dass die positiven Elektroden genügend groß sind, um einen Strom von dieser Stärke passieren lassen zu können. Sobald der Process gut in Gang gekommen, d. h. sobald der Strom ganz constant und das Bad recht flüssig und

Digitized by Google

stark rothglühend geworden, setzt man dem letzteren allmählich eine weitere Menge von 95 *kg* Bauxit oder irgendeiner anderen thonerdehaltigen Verbindung zu und, wenn auch diese in dem geschmolzenen Bade sich vollständig aufgelöst hat, schließlich 2 *kg* Natrium- oder Kaliumnitrat. Nach Verlauf einiger Minuten öffnet man das Abstichloch des Schmelzofens; es fließt dann das reine Aluminium heraus, und zwar in einer Menge von 1 *g* für je 2 A.-Stdn. Nachdem alles Aluminium entfernt worden ist, gibt man von neuem Bauxit zu. Der Kryolith kann fortdauernd im Process verbleiben, ohne erneuert werden zu müssen. Sollte bei Ablassen des flüssigen Aluminiums eine kleine Menge Kryolith mit ausgelaufen sein, so fügt man sie dem Ofeninhalte wieder zu. Die positive Elektrode wird während des Processes nach und nach aufgebraucht und muss daher von Zeit zu Zeit einmal durch eine neue ersetzt werden, während der Schmelzofen an sich sehr lange in brauchbarem Zustande verbleibt. Am zweckmäßigsten ist es, den letzteren so zu construieren, dass er aus einzelnen auswechselbaren Kohlenplatten in einer gusseisernen Umhüllung besteht. Um ein reines Aluminium von 99 % zu erhalten, erscheint es geboten, Gefäße von Kalk, Magnesia und Graphit anzuwenden, damit eine Beimengung von Silicium vermieden werde, die sich bei Anwendung von Gefäßen aus gewöhnlichem feuerfesten Thon einstellen würde. Bei Anwendung von Ziegeln verschwindet durch Benutzung von Natriumnitrat auf oben dargelegte Weise das Silicium und man erhält reines Aluminium von 100 %.

Patentanspruch: Ein Verfahren zur continuierlichen Darstellung von Aluminium, dadurch gekennzeichnet, dass der nach Maßgabe des Verbrauches zu erneuernden Mischung einer thonerdehaltigen Verbindung und Kohle, die der Wirkung eines elektrischen Stromes von geringer Spannung und hoher Intensität ausgesetzt wird, Alkalinitrate, beziehungsweise Alkalisulfide zugesetzt werden, um durch letztere die das aus-

Digitized by Google

geschiedene Aluminium verunreinigenden Metalle (Eisen, Silicium u. s. w.) zu verbrennen, beziehungsweise in die Schwefelverbindung überzuführen und dann zu verbrennen.

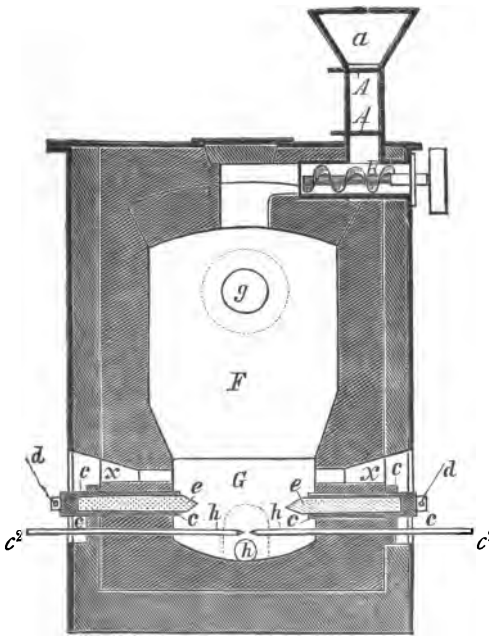
Der Ofen der Electric Construction Corporation, Limited[1]) ist dadurch gekennzeichnet, dass die üblichen verstellbaren Elektroden durch festliegende ersetzt sind, und dass die Regelung der in den Ofen einzuführenden Strommenge durch entsprechende Regelung der stromerzeugenden Maschine bewirkt wird. Die Elektroden erfahren keine andere Bewegung, als etwa den zum Ausgleich des Abbrandes nöthigen Vorschub. Das Anfeuern des Ofens, bezw. die Eröffnung des Stromweges durch die Beschickung geschieht mittelst dünner Kohlen- oder Metallstäbe, die bis an die Elektroden der einen Ofenseite herangeschoben oder von beiden Ofenseiten her gegeneinander gerückt werden, und die man zurückziehen kann, sobald infolge ihres Erglühens die benachbarte Beschickung die zur Bogenbildung durch die eigentlichen Elektroden nöthige Temperatur angenommen hat. Die obige Stromregelung kann durch eine selbstthätige Reguliervorrichtung so geschehen, dass diese bei Anwendung von Wechselströmen auf die Magnete der Erregungsmaschine, bezw. bei gleichgerichteten Strömen auf die Hauptmagnete einwirkt. Diese Vorrichtung kann ferner so eingestellt werden, dass der durch den Ofen zu sendende Strom beliebig bemessen und einer Verminderung, bezw. Verstärkung des Widerstandes sofort begegnet werden kann. In dem Verticalschnitt Fig. 61 bedeutet *F* den Ofenschacht mit Einschütttrichter *a* und in diesem angeordneten Doppelschieber *A A* behufs Abschlusses der äußeren Luft bei der Beschickung und Schnecke *B* zum Einschieben des durch *a* eingeschütteten Materiales in den Ofenschacht. In den Schmelzraum *G* ragen von beiden Seiten her die Elektroden *e e* herein; sie sind als Kohlen-

[1]) D. P. 55.700 vom 27. 6. 1890.

Digitized by Google

cylinder angenommen und in metallenen Hülsen *c c* befestigt, die durch Leitungsdrähte *d* mit den betreffenden Polklemmen der Dynamomaschine verbunden sind. Die Hülsen *c* (bezw. auch die Elektroden, wenn sie aus Metall hergestellt sind) können mit einer inneren Wasserkühlung versehen werden. $c^2 c^2$ sind die zum Anfeuern, bezw. zur Vermittlung der Herstellung des Stromkreises dienenden dünnen Kohlen- oder Metallstangen. Diese können durch besondere Löcher in mit den Hülsen *c* elektrisch verbundenen Leitern oder durch centrale Canäle in den eigentlichen Elektroden *e* entweder nur von einer Seite her bis an die gegenüberliegende Elektroden heran oder bis zum gegenseitigen Zusammentreffen von beiden Ofenseiten her in den Schmelzraum hereingeschoben werden. Entwickelte Gase und Dämpfe ziehen im oberen Schachttheil durch *g* ab, und die Schlacke wird in *h* abgelassen. *x* sind mit Thonpfropfen oder durch Verschmieren mit Thon zu schließende Arbeitslöcher. Um die entwickelte Wärme gleichmäßig zu vertheilen, kann man den unteren Ofentheil mit geschmolzenem Metall oder mit einem geeigneten leitenden Bade gefüllt halten. Auch kann

Fig. 61.



Digitized by Google

man beim Beschicken den Raum zwischen den Elektroden mit Koksstücken ausfüllen, die dann ins Glühen gerathen. Um den Abbrand der Elektroden, wenn sie aus Kohle bestehen, auszugleichen, kann man durch die Löcher *x* hindurch die Elektrodenenden mit Kohlenpulver bestreuen.

Patentanspruch: Ein elektrischer Schmelzofen mit festliegenden Elektroden, bei dem der Stromweg anfänglich vermittelst kleiner, zwischen den Elektroden anzuordnender Kohlenstücke oder mittelst Hilfselektroden geschlossen wird.

F. W. Matthiessen[1]) reduciert die Oxyde von Aluminium, Magnesium u. s. w. in Schmelzen mit Flussmitteln, bestehend aus den wasserfreien Haloiden der betreffenden Metalle oder entsprechenden Salzen der Alkalien oder Erden, die gegen erstere elektropositiv sein, die Oxyde auflösen und leichter als die abzuscheidenden Metalle sein müssen, oder den Mischungen solcher Salze. Das Metalloxyd kann continuierlich in den Tiegel eingetragen werden, das geschmolzene Metall ständig daraus abfließen.

Schneller & Astfalk[2]) erzeugen durch Ströme von 20.000 bis 30.000 *V.* sehr hohe Temperaturen und injicieren in die im Lichtbogen von 5 *cm* Länge zwischen Aluminium-Elektroden befindliche Schmelze von Thonerde, Aluminiumchlorid oder -fluorid Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffe. Etwa verflüchtigtes Metall wird wieder verdichtet.

Emme[3]) fertigt die Tiegel aus Eisenblech von 25 *mm* Stärke, kleidet sie mit einer 15 *mm* dicken Schicht von Thon und Bauxit und ganz innen mit 75 *mm* starken Kohlenplatten aus, die als Kathoden dienen. Die Anoden bestehen aus einem Bündel von 10 Kohlenstäben, die mit Gelenken versehen sind, so dass man sie mehr oder weniger dem

---

[1]) E. P. 11.601 vom 24. 7. 1890. — [2]) Lum. él. (1891) 41, 59; (1892) 45, 134. — [3]) Lum. él. (1892) 46, 307.

Digitized by Google

Mittelpunkte nähern und dadurch den Badwiderstand ändern kann. Schrauben, an denen sie aufgehängt sind, gestatten, ihre Entfernung von der Kathode zu ändern. Durch zwei in Serie geschaltete Tiegel geht ein Strom von 2400 *A.* und 25 *V.* Zunächst schmilzt man in dem Tiegel ein Gemisch aus 6 Th. Aluminiumfluorid mit 1 Th. Aluminiumchlorid. Wenn nach 5 Stunden die Schmelze beginnt (Schwankungen des Ampèremeters), hebt man die Anoden so hoch, dass sie vom Boden und den Wandungen ungefähr gleiche Entfernungen haben, und schmilzt noch 5 Stunden. Dann werden in jeden Tiegel 2 *kg* wasserfreie, calcinierte und warme Thonerde gegeben und wird so lange gearbeitet, bis $D_{qdm,\ A} = 200$ *A.* Jetzt werden die äußeren Elektroden nach dem Mittelpunkte gedreht, um durch ihre Entfernung von den Wandungen und wenn nöthig durch Hochheben den Badwiderstand so zu vermehren, dass die Thonerde schmilzt. Entwickelt sich reichlich Kohlensäure, so setzt man neue Mengen Thonerde zu u. s. f., während das Aluminium von Zeit zu Zeit durch Kohlenrinnen am Boden abgelassen wird.

Aus Aluminiumoxydhydrat will W. E. Case[1]) Aluminium darstellen. Das Aluminiumoxydhydrat wird aus Aluminiumfluorsulfat[2]) erhalten.

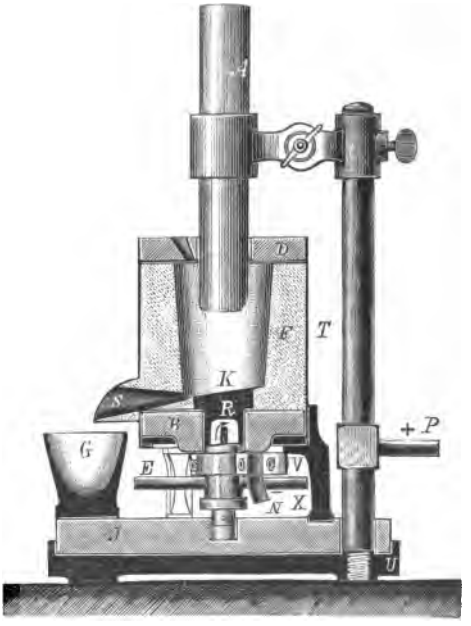
Einen Laboratoriumsofen zur Aluminiumgewinnung (Fig. 62), der für Ströme von 100—150 *A.* brauchbar ist, beschreibt W. Borchers[3]). In einem mit Bodenplatte *B* aus Chamotte versehenen Eisenblechtiegel *T* wird zunächst die Kathode *K*, eine kleine Stahlplatte, eingesetzt und durch das Kupferrohr *R* unter Vermittlung der Klammer *V* mit der Stromleitung verbunden. Nun füttert man den Tiegel *T*

[1]) A. P. 512.801—512.803 vom 16. 1. 1894. — [2]) Dessen Darstellung ist im A. P. 503.900 vom 22. 8. 1893 und A. P. 504.324 und 504.325 vom 5. 9. 1893 beschrieben. — [3]) Z. Elektroch. (1895) 2, 41.

Digitized by Google

durch Einstampfen mit dem Oxyde *F* desjenigen Metalles aus, das elektrolytisch abgeschieden werden soll, wobei nur die Oberfläche der Platte *K* freibleibt. Durch den Deckel *D* hängt man während des Betriebes die Kohlenanode *A* ein. Letztere ist durch eine eiserne Klammer, deren ebenfalls eiserne Führungsstange und den mit Hilfe einer Kupfermuffe befestigten Draht *P* ebenfalls mit der Stromleitung in Verbindung gebracht. Die eiserne Führungsstange ist in einem Gusseisenfuß *U* eingeschraubt, auf dem, aber isoliert durch eine Schieferplatte *J*, auch der Tiegel steht. Damit sich während des Betriebes das abzuscheidende Metall nicht mit dem Kathodenmateriale legiere, ist das Rohr *R* zum Kühlen eingerichtet, zu diesem Zwecke also mit Wasserzuflussrohr *E* und dem Ablaufrohre *H* versehen, während eine nicht ganz bis oben reichende Scheidewand in der Mitte des Rohres *R* das Wasser zwingt, bis oben an den oberen Rohrboden zu steigen. Durch ein Stichloch *S* kann man während des Betriebes das abgeschiedene Metall abstechen, um es in dem untergestellten Eingusse *G* aufzufangen. Der Betrieb ist höchst einfach. Nachdem man das Stichloch mit

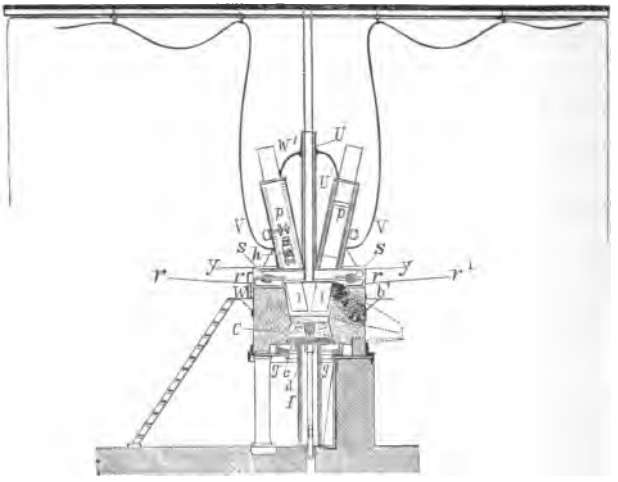
Fig. 62.



Digitized by Google

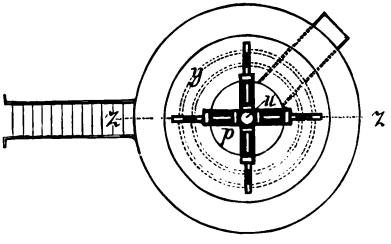
einem Thon- oder Oxydpfropfen verschlossen hat, bringt man zunächst ein wenig desjenigen Metalles auf den Tiegelboden, das man abzuscheiden beabsichtigt. Nun nähert man die

Fig. 63.



Anode der Kathode oder setzt einen dünnen Kohlenstift dazwischen. Man streut dann den Elektrolyten (Salz-, Oxyd-, Sulfidgemische) durch eine Deckelöffnung allmählich in den Apparat ein und wird finden, dass er, sobald er eine Schicht zwischen Anode und Kathode bildet, flüssig bleibt, so dass man nach Bedarf nachsetzen kann. Das abgeschiedene Metall kann man nach einiger Zeit, beziehungsweise nach Beendigung der Elektrolyse aus dem Stichloche *S* ablassen. Die Brauchbarkeit des Apparates, der auch zur Herstellung anderer

Fig. 64.



Digitized by Google

Metalle und Legierungen dienen kann, ist allerdings an die Bedingung geknüpft, dass die abzuscheidenden Metalle schwerer sind, als der Elektrolyt, und dass deren Schmelzpunkt nicht zu hoch liegt, am besten nicht über 1000°. Eine Verunreinigung des sich abscheidenden Metalles ist bei richtiger, natürlich auch nicht zu weit gehender Kühlung der Kathode ganz ausgeschlossen. Der Tiegel steht von allen Seiten frei, so dass in den meisten Fällen die natürliche Kühlung der umgebenden Luft ausreichen wird, die Oxydschicht F im Tiegel T zu erhalten.

Der Ofen von R. Urbanitzky und A. Fellner[1]) (Fig. 63 u. 64) besteht aus einem ganz kurzen, aus basischem, nicht leitendem Material b^1 hergestellten Schacht, dessen Boden durch einen keilförmigen, aus Kohle bestehenden Körper C gebildet wird, der auf einer Kupferplatte c ruht, welch letztere einen Ansatz d zur Befestigung des durch das Chamotterohr f geschützten isolierten Kabels e trägt. Die Kupferplatte c wird durch Chamottekeile g an den Boden angedrückt, wodurch dieser in die untere Schachtöffnung hineingepresst wird. Die positiven, aus hochkantig gestellten Kohlenbalken bestehenden Elektroden l sind durch ihre Führung p an einem Deckel r befestigt, der auf Kugeln s aufruht, die in eine Rinne der an der Schachtmündung angeordneten Unterlagsplatte r^1 eingesetzt sind, so zwar, dass der Deckel um seine senkrechte Mittelachse leicht gedreht werden kann. Der Deckel r, sowie die Unterlagsplatte r^1 und die Führungen p sind hohl ausgeführt und werden beständig von Kühlwasser durchströmt. In der Mitte des Deckels r ist ein senkrechtes Rohr u angeordnet, das zur Ableitung der sich entwickelnden Gase, sowie zum Einführen der Thonerde in den Ofen dient und von einem

[1]) D. P. 82.164 vom 29. 1. 1895; Zus. z. D. P. 77.125 (vgl. „Allgemeines"); E. P. 7265 (1895).

Digitized by Google

Kühlmantel u^1 umgeben ist. Von Vortheil ist es, diesen Kühlmantel, sowie die Hohlräume der Führungen p, des Deckels r und der Unterlagsplatte r^1 miteinander zu verbinden, so dass eine gemeinsame Kühlwasserleitung für alle vier Theile genügt. In der Zeichnung ist w der biegsame, den Deckel r mit der Unterlagsplatte verbindende Schlauch, der die Bewegung des Deckels ermöglicht, während w^1 die den Kühlmantel u^1 mit den Hohlräumen der Führungen p verbindenden Röhrchen darstellen. Die Höhlungen der Führungen p stehen mit der Höhlung des Deckels r unmittelbar in Verbindung. Das Kühlwasser wird zunächst durch einen biegsamen Schlauch oder durch ein Rohr in den Kühlmantel u^1 eingeführt, von wo es durch die Röhrchen w^1 in die Führungen p und von hier in den Deckel r strömt, um durch den Schlauch w in die Unterlagsplatte v^1 zu fließen, von wo es abgeleitet wird. Die Bewegung des Deckels kann von Hand aus, auf mechanischem oder elektrischem Wege bewirkt werden. Das Gleiche gilt von den in den Führungen p verschiebbaren Kohlenelektroden l l. Schlaffhängende Kabel v v, die den Strom mittelst der Bürsten h den positiven Kohlenelektroden zuleiten, gestatten die hin- und hergehende Bewegung des Deckels und seiner Theile p u.

Patentansprüche: 1. Eine zur Darstellung von Aluminium bestimmte Ausführungsform des elektrischen Ofens nach Patent Nr. 77.125, dadurch gekennzeichnet, dass die Gicht des kurzen, aus basischem, nicht leitendem Stoffe hergestellten Schachtes mittelst eines, die Führungen p für die positiven Elektroden l tragenden Deckels r geschlossen ist, der zwecks besserer Ausnutzung des elektrischen Flammbogens um seine senkrechte Mittelachse gedreht oder hin- und hergeschwenkt werden kann und ebenso wie die Führungen p für die Elektroden mit Wasserkühlung versehen sein kann. 2. Bei einem elektrischen Ofen der unter 1. angegebenen Einrichtung die Anordnung einer hohlen, mit Wasserkühlung versehenen Unterlagsplatte r^1 für den Deckel r, welche Platte an ihrer Oberseite mit einer kreisförmigen Rinne t versehen ist, in welcher Kugeln s eingesetzt sind, auf welchen der Deckel r aufruht, so dass

Digitized by Google

derselbe leicht hin- und hergeschwenkt werden kann. 3. Bei einem elektrischen Ofen der Einrichtung nach Anspruch 1. und 2. die Anordnung eines mit Wasserkühlung versehenen senkrechten Mittelrohres *u* am Deckel *r*, welches zum Ableiten der Ofengase, sowie zum Einführen der Thonerde in den Ofen dient.

J. Heibling[1]) will zur Darstellung von Ferroaluminium eine Art Hochofen benutzen. Er ist an anderer Stelle[2]) näher beschrieben.

Nach H. Aschermann[3]) ist es zur Herstellung von Reinmetallen im elektrischem Schmelzofen aus ihren Oxyden nothwendig, ein dünnflüssiges Metall als Zuschlag zu nehmen, das sich mit dem reducierten in statu nascendi verbindet und so dieses daran hindert, Kohlenstoff aufzunehmen. Es ist ferner nothwendig, dass die Reduction rasch verläuft, und dass sie durch möglichst schwache Ströme bewirkt wird. Ganz abgesehen von dem Kostenpunkte ist dies ein wesentliches Erforderniss. Auf den Verlauf der Reduction hat das zugeschlagene Metall keinen oder nur einen wenig merkbaren Einfluss; es dient lediglich als Schutzmittel gegen das Eindringen von Kohlenstoff. Nimmt man jedoch als Zuschlag ein Metallsulfid, so verläuft die Reaction schnell und unter bedeutend geringerem Aufwand von elektrothermischer Kraft. Handelt es sich darum, ein Reinmetall zu gewinnen, so nimmt man das Sulfid eines flüchtigen Metalles als Zuschlag, das sich dann aus der gewonnenen Legierung leicht durch Erhitzen abtreiben lässt. Die Versuche zeigten die besten Resultate mit Schwefelantimon ($Sb_2 S_3$). Die Mischung des Metalloxyds mit dem Metallsulfid geschah im einfachen Atomverhältnis, nur wurde das Sulfid etwas im Überschuss genommen. Das Gemisch wurde derart in den Stromkreis eines elektrischen Schmelzofens eingeschaltet,

[1]) D. P. 86.503 vom 12. 7. 1895; E. P. 18.487 vom 3. 10. 1895. — [2]) unter „Eisen“ — [3]) D. P. 94.405 vom 24. 11. 1896; Zus. z. D. P. 93.744 (vgl. Chrom); F. P. vom 12. 1. 1897.

Digitized by Google

dass es die Kathode bildete. Ein Strom von 20—25 *A.* genügt in allen Fällen. Bei Aluminiumoxyd ist das Verhältnis zu Schwefelantimon wie 10 : 37. Die Mischung wird in einem eisernen Tiegel in den Stromkreis eingeschaltet und, sobald der Schmelzprocess begonnen hat, wird Aluminiumoxyd und Schwefelantimon zu gleichen Theilen zugesetzt. Die Anwendung von Antimonsulfid als Zuschlag empfiehlt sich auch bei der Reduction der meisten von denjenigen Metallen, die eine hohe Schmelztemperatur erfordern, weil gerade durch den Schwefel die Reaction ganz erheblich beschleunigt und der Kraftverbrauch bedeutend vermindert wird. Wichtiger jedoch als die Gewinnung von Reinmetallen erscheint die Herstellung von Metallverbindungen, besonders der Ferro- und Cuproverbindungen, die im elektrischen Ofen mit verhältnismäßig schwachen Strömen gelingt, indem man das Metalloxyd mit dem entsprechenden Metallsulfid zusammenschmilzt. So wurde z. B. nach diesem Verfahren dargestellt: Ferrochrom, durch Zusammenschmelzen von 10 Th. Schwefeleisen und 9 Th. Chromoxyd, Ferromangan aus 10 Th. Schwefeleisen und 11 Th. Mangandioxyd. Ganz besondere Beachtung verdient wegen seiner hervorragenden Eigenschaften das dargestellte Ferrocer.

Patentanspruch: Verfahren zur Gewinnung von Metalllegierungen und von Reinmetallen durch elektrische Erhitzung eines Gemisches, bestehend aus dem Oxyde des einen und dem Sulfide eines anderen Metalles oder bestehend aus dem Oxyde eines Metalles und dem Sulfide eines Nichtmetalles oder bestehend aus dem Oxyde eines Nichtmetalles und dem Sulfide eines Metalles, unter Ausschluss des Verfahrens der Chromgewinnung nach Patent Nr. 93.744.

F. A. Gooch[1]) schmilzt Alkalifluorid mit Thonerde und einer Aluminiumhaloidverbindung, leitet den elektrischen Strom durch die Schmelze und trägt von Zeit zu Zeit die

[1]) E. P. 6151 vom 9. 3. 1897; A. P. 578.633 vom 9. 3. 1897.

Digitized by Google

Aluminiumverbindungen in neuen Mengen ein. Es könnte ebensogut von vornherein durch den Strom erhitzt werden, wodurch dann allerdings die einzige Neuheit (!?) des Verfahrens wegfiele.

3. Gewinnung aus Silicaten.

Duvivier[1]) schickte einen Strom von 8 Bunsen-Elementen durch eine kleine Platte Disthen ($Al_2 Si O_5$), die sich zwischen zwei Kohlenspitzen befand. Das Disthen schmolz, und es wurden kleine Metallkügelchen erhalten, die jedenfalls sehr siliciumhaltig waren.

E. H. Cr. Monckton[2]) mengt Thon mit Flussmitteln und Kohle, erhitzt und bläst während des Stromdurchganges einen Dampf- und Luftstrom darüber. So sollen neben Aluminium Ammoniak, Ammoniumcarbonat, Ammoniumsulfat und andere einfache und zusammengesetzte Körper erhalten werden.

Kagenbusch[3]) will Thon mit Flussmitteln zusammenschmelzen und unter Zufügung von Zink oder anderen Metallen eine Legierung erhalten, aus der die fremden Metalle durch Destillation, Sublimation oder Cupellation entfernt werden sollen. Im besten Falle wird das Aluminium sehr siliciumhaltig werden.

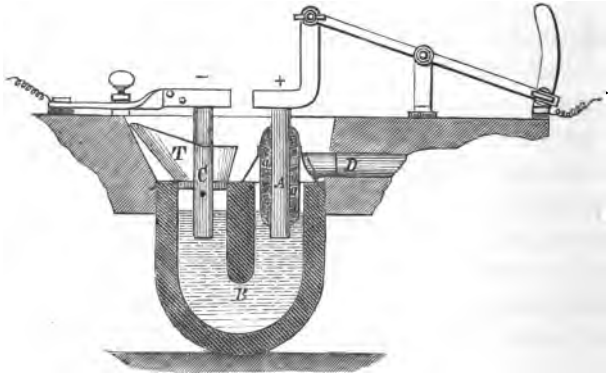
L. Lossier[4]) gedenkt die natürlichen Aluminiumsilicate direct und sofort für den Unterhalt des Bades zu verwenden. Das elektrolytische Bad ist aus reinem Fluoraluminium oder aus einem Gemisch von Fluoraluminium und Chloriden der Alkalien zusammengesetzt und wird in einem U-förmigen Tiegel *B* oder Ofen in Fluss gehalten. Die Elektroden, die aus Presskohle oder gewöhnlichem Koks geformt sind, werden, wie in der Fig. 65 angegeben,

[1]) The Chemist, Aug. 1854. — [2]) E. P. 264 vom 31. 1. 1862. — [3]) E. P. 4811 (1872); R. 325. — [4]) D. P. 31.089 vom 19. 3. 1884.

Digitized by Google

in die Zersetzungszellen des Tiegels eingelassen. Die Anode *A* ist auf ihrer ganzen Länge mit Aluminiumsilicat *a* bedeckt, das, in Teigform aufgelegt, gut ausgetrocknet worden ist. Aluminium scheidet sich an der Kathode *C* ab, und, da es leichter als die das Bad bildende Flüssigkeit ist, bleibt es an der Oberfläche. Siliciumfluorid und Kohlenoxyd entweichen durch den Kanal *D*. Fluoraluminium wird von Zeit zu Zeit durch den Trichter *T* in die negative Zelle des Tiegels geschüttet. Ein Bruchtheil

Fig. 65.

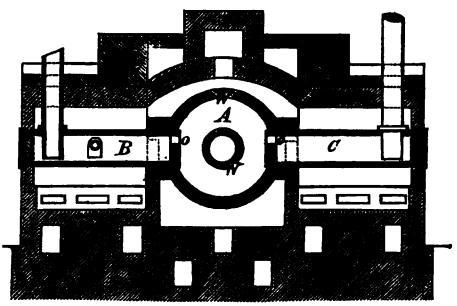


des Aluminiumsilicats, das als Aluminiumerz dient, wird also direct für den Unterhalt des elektrolytischen Bades verwendet; das übrige wird durch den nachfolgenden Process in Aluminiumfluorid umgesetzt. Man schmilzt und erhitzt zur Hellrothglut ein Gemisch von Aluminiumsilicat und einer beliebigen Fluorverbindung (Kryolith, Flussspat oder anderer), und man gießt die sehr flüssige und homogene Masse in Platten oder Klötze, ähnlich wie die Schlacken der Hochöfen. Die so erhaltene Masse ist ein Gemisch von Aluminiumfluorid und von kieselsaurem Aluminium und Natron oder Kalk. Sie zerfällt von

Digitized by Google

selbst beim Erkalten und kann mit Leichtigkeit in ein grobkörniges Pulver verwandelt werden. Das so erhaltene Pulver wird dann zu gleichen Theilen mit Kochsalz gemischt, und das Ganze bei Rothglühhitze geschmolzen. Die flüssige Masse theilt sich in zwei Theile, wovon der leichtere Theil sehr leichtflüssig ist und sowohl das Salz als das Fluoraluminium enthält, während der andere Theil, der hauptsächlich aus Natriumaluminiumsilicat oder Calciumaluminiumsilicat besteht, glasig bleibt und sich am Boden des Tiegels absetzt. Man gießt beide Theile des Inhalts getrennt und behandelt den ersten mit Wasser, um das Salz vom unlöslichen Aluminiumfluorid zu trennen. Durch Verdampfung der Salzsäure wird das Salz wieder gewonnen, das stets wieder verwendet werden kann.

Fig. 66.



Patentansprüche: 1. Die Verwendung eines aus geschmolzenem Fluoraluminium zusammengesetzten elektrolytischen Bades, wobei das Fluoraluminium rein oder mit Zusatz von alkalischen Chloriden verwendet werden kann. 2. Die Verwendung des Aluminiumsilicats zum Unterhalte des elektrolytischen Bades theils direct, theils nach Umwandlung desselben in Fluoraluminium durch Zusammenschmelzen desselben mit Flussspat, Kryolith oder einer anderen Fluorverbindung.

Der Process hat wegen der großen Abnutzung der Tiegel und Elektroden und wegen der leichten Oxydation des Aluminiums keine praktische Bedeutung.

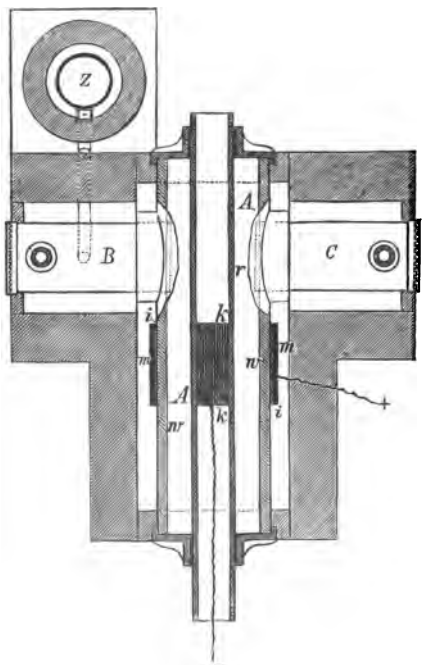
Das Verfahren von J. B. Hasenclever & Söhne[1]) verfolgt die Ziele: Es wird Reibungselektricität oder

[1]) D. P. 65.921 vom 11. 1. 1891.

Digitized by Google

Inductionselektricität unter gleichzeitiger Zuführung von Wärme angewendet. Die Fig. 66 und 67 veranschaulichen die Einrichtung eines Ofens für die Ausführung des neuen Verfahrens. *A* ist der eigentliche Reductionsofen, *B* und *C* sind Vorherde zur Aufnahme des Erzes, beziehungsweise des Reductionsmittels. Soll beispielsweise Aluminium, und zwar aus Fluoraluminium, dargestellt und als Reductionsmittel Zink benutzt werden, so kann man beide Stoffe in flüssigem Zustande in die Vorherde einbringen, hier durch Wärmezuführung verdampfen und die Dämpfe durch Öffnungen *o* in den gleichfalls auf passende Temperatur gebrachten Reductionsraum *A* eintreten lassen. In die Wandung *w* des Reductionsofens ist ein Mantel *m* oder dergleichen aus Metall oder anderem, die Elektricität leitenden Material eingefügt (siehe den Horizontalschnitt Fig. 67). In ein im Ofeninnern angeordnetes Rohr *r* aus dielektrischem, aber feuerbeständigem Material ist gegenüber dem Mantel *m* ein schwer schmelzbarer, die Elektricität leitender Körper *k* eingebracht. Dieser Körper kann aber auch, wenn man mit niedriger Temperatur arbeitet, isoliert

Fig. 67.



Digitized by Google

gegen die Ofenwandung ohne Rohr *r* angeordnet werden. Der Mantel *m* wird mit dem einen Pol, der Körper *k* mit dem anderen Pol eines Elektricitätserzeugers verbunden, wodurch während des Betriebes des Ofens dauernde Ausgleichungen der Elektricität und zugleich Einwirkungen auf die im Raume *A* befindlichen Stoffe stattfinden, die als Endproduct metallisches Aluminium liefern. Anstatt die Vorherde anzuwenden, kann man die beiden Agentien Erz und Reductionsmittel auch direct in den Reductionsraum bringen; man kann auch so verfahren, dass man das zu reducierende Erz im Ofen ausbreitet oder in passenden Gefäßen in den Ofen einschiebt und in beiden Fällen erwärmt, schmilzt oder verdampft. An Stelle des Fluoraluminiums kann man auch Kryolith, Chloraluminium oder Chloraluminium-Chlornatrium oder Thonerde oder Kaolin oder irgendein anderes Aluminiumsalz verwenden. Ebenso kann man an Stelle des Zinks ein anderes Metall oder einen anderen einfachen oder zusammengesetzten Körper gebrauchen, der imstande ist, sich mit den Elementen, mit denen das Aluminium im Erz verbunden ist, chemisch zu vereinigen. Es können daher als Reductionsmittel auch Gase (zum Beispiel Wasserstoff, Kohlenwasserstoff, Kohlenoxyd u. s. w.) benutzt werden; das Gas wird hierbei direct über das Erz oder, wenn dieses geschmolzen und flüssig ist, auch durch das Erz geleitet. Ist der die Reduction vermittelnde Körper fest, so kann man ihn auch direct mit dem Erz in Berührung bringen und dann, wie oben beschrieben, verfahren. Man kann beispielsweise Kaolin mit Kohle mischen, das Gemenge erwärmen und die Reibungselektricität oder Inductionselektricität darauf einwirken lassen. In gleicher Weise können auch die anderen Metalle aus ihren Erzen dargestellt werden. Man soll mit dem neuen Verfahren die Erze ohne vorbereitenden Process ver-

Digitized by Google

arbeiten und dabei eine hohe Ausbeute erzielen können. Das beschriebene Verfahren gestattet gemeinhin, als Erze und als Reductionsmittel solche Stoffe zu benutzen, die bisher gar nicht oder nur dann angewendet werden konnten, wenn man — wie bei dem jetzigen hüttenmännischen Verfahren — sehr hohe Temperaturen durch reichlichen Brennstoffaufwand oder durch den Strom der magnet-elektrischen, der dynamo-elektrischen Maschinen oder der Contactelektricität erzeugte. Ebenso wie die Metalle lassen sich auch die Metalloide, wie zum Beispiel Silicium aus Chlorsilicium oder Kieselsäure, darstellen. Um zu verhüten, dass atmosphärische Luft sich in dem Ofen ansammelt, wenn sich in diesem ein Vacuum herausbilden sollte, steht dieser mit einem Cylinder *Z* (Fig. 67) in Verbindung, der mit glühendem Koks angefüllt ist. Tritt ein Vacuum ein, so saugt dieses durch den glühenden Koks atmosphärische Luft in den Apparat hinein, die, durch den glühenden Koks gehend, in Kohlenoxyd, welches den Process nicht benachtheiligt, umgesetzt wird. Statt Koks ist auch jeder andere Stoff im Cylinder *Z* verwendbar, der die durchstreichende Luft in ein für den Process unschädliches Gas verwandelt.

Patentansprüche: 1. Ein Verfahren zur Darstellung von Metallen und Metalloiden, insbesondere der Metalle der Alkalien, alkalischen Erden und eigentlichen Erden, bei dem das darzustellende Metall oder Metalloid dadurch gewonnen wird, dass man das Erz, welches das darzustellende Metall oder Metalloid enthält, und das Umsetzungsmittel, welches die mit dem Metall oder dem Metalloid verbundenen Stoffe aufnehmen oder entfernen soll, in einem geeigneten Raum bei Zuführung von Wärme und unter Einwirkung von Reibungselektricität (erzeugt durch Influenzmaschine, Reibungsmaschine u. dergl.) oder Elektro-Inductionselektricität (erzeugt durch einen Ruhmkorff'schen Funkeninductor oder gleichwertigen Apparat) aufeinander wirken lässt. 2. In Verbindung mit vorstehendem Verfahren die Einrichtung, dass beim Eintreten eines Vacuums in dem Reductionsraum das Ansaugen atmo-

Digitized by Google

sphärischer Luft durch Umsetzen derselben in Kohlenoxydgas oder ein anderes, für den Process neutrales Gas unschädlich gemacht wird.

Der Process ist ganz aussichtslos.

4. Gewinnung aus den Sulfiden.

Das Aluminiumalkalisulfid hat nach J. W. Richards[1]) vor dem Doppelchlorid die Vorzüge, dass es sich billiger herstellen lässt, an der Luft sehr beständig ist und weniger als 1 *V.* zur Zersetzung gebraucht. Nach J. B. C. Kershaw[2]) ist aber die Herstellung des Aluminiumsulfids zu theuer. Und selbst wenn 1 Pfd. 25 Pf. kostete, wären die Kosten der Elektrolyse noch um ein weniges höher als die der jetzt gebräuchlichen Zersetzung von Thonerde, wenn Wasserkraft zur Verfügung steht.

Nach A. Bucherer[3]) bilden Doppelsulfide des Aluminiums, die in geschmolzenen Halogensalzen gelöst werden, einen sehr geeigneten Ersatz für das in reinem Zustande nur schwer darstellbare und verhältnismäßig theure Schwefelaluminium. Das Verfahren zur Herstellung der Doppelsulfide beruht auf der Beobachtung, dass durch Einwirkung der Sulfide oder Polysulfide der Alkalien und alkalischen Erden in der Wärme, unter Vermittlung von Schwefel und Kohle im Überschuss, Aluminiumoxyd, bezw. Aluminiumhydroxyd umgewandelt wird in Doppelsulfide des Aluminiums mit den Alkalien, bezw. alkalischen Erden. Die Reaction verläuft entsprechend dem Schema:

$$3\,Na_2S + Al_2O_3 + 3\,C + 3\,S = Na_6Al_2S_6 + 3\,CO.$$

Die so erhaltenen Doppelverbindungen lösen sich in einem Bade von geschmolzenen Chloriden oder Fluoriden der Alkalien, bezw. alkalischen Erden; auch Mischungen solcher können mit Vortheil Verwendung finden. Die Kohle

[1]) J. Frankl. Inst. (1896) 141, 367. — [2]) El. (1897) 39, 224. — [3]) D. P. 63.995 vom 18. 11. 1890; vgl. a. Z. ang. Ch. 1892, Heft 16.

Digitized by Google

wird in fein pulverisiertem Zustande mit den übrigen Stoffen innig gemischt, und zwar in mäßigen Mengen; immerhin ist ein geringer Überschuss an Kohle erforderlich; zu viel von ihr macht dagegen die Masse zäh. Ganz besonders empfiehlt sich als Lösungsmittel der erwähnten Doppelsulfide geschmolzenes Chlornatrium und Chlorkalium, sowie eine Mischung beider. Die Lösung wird, immer in geschmolzenem Zustande, der Einwirkung eines schwach gespannten elektrischen Stromes ausgesetzt, wodurch das metallische Aluminium in sehr reinem Zustande abgeschieden wird.

Patentansprüche: 1. Gewinnung von Aluminium, gekennzeichnet durch elektrolytische Reduction der Doppelsulfide von Aluminium mit den Alkalien oder alkalischen Erden. 2. Zur Darstellung der unter 1. genannten Doppelsulfide ein Verfahren, gekennzeichnet durch Erhitzen von Sulfiden oder Polysulfiden der Alkalien mit Aluminiumoxyd (Al_2O_3), beziehungsweise Aluminiumhydroxyd ($H_6Al_2O_6$) und Kohle und Schwefel, letztere beiden Stoffe im Überschuss genommen.

Das Verfahren der Aluminium-Industrie-Actien-Gesellschaft[1]) besteht in der Anwendung von Aluminiumsulfid ohne weitere Zusätze. Das Aluminiumsulfid kann in den flüssigen Zustand übergeführt und in ihm erhalten werden entweder durch die von dem elektrischen Strom erzeugte Wärme selbst oder durch Ofenhitze. Bemerkenswert ist, dass: 1. bei dem vorliegenden Verfahren die Kohlenelektrode, die in das flüssige Aluminiumsulfid eintaucht, nicht leidet, vielmehr sich unverändert erhält, weil die Kohle stets auf einer Temperatur erhalten bleibt, die niedriger ist als die, bei der die Kohle sich mit Schwefel verbindet; 2. die Reduction bei verhältnismäßig geringer Stromstärke vor sich geht; 3. Kurzschluss vermieden wird, weil das Aluminium wegen seines höheren specifischen Gewichtes auf den Boden des Zersetzungsgefäßes sinkt. Als Lösungsmittel für das Aluminiumsulfid empfiehlt sich

[1]) D. P. 68.909 vom 18. 11. 1890.

Digitized by Google

die Anwendung von Chlorkalium und Chlornatrium. Setzt man unter Anwendung äußerer Wärme die so erhaltene Mischung der Einwirkung eines schwach gespannten elektrischen Stromes ($2^1/_2$ bis 3 *V.*) aus, so erhält man sehr reines Aluminium fast quantitativ ausgeschieden. Erscheint es zweckmäßig, das Bad durch die Stromwärme selbst flüssig zu erhalten, so ist selbstverständlich eine höhere elektrische Energie erforderlich; doch ist es selten nöthig, etwas über 5 *V.* hinauszugehen. Das Bad verhütet zwar an sich schon die Oxydation des Sulfides, doch kann man, um ganz sicher zu gehen, durch Überleiten von reducierend wirkenden Gasen jede Oxydation vermeiden. Die Reduction wird am besten in einem guss- oder schmiedeeisernen Kasten vorgenommen, der innen mit Kohle ausgefüttert ist. Als ein besonders vortheilhafter Umstand muss es betrachtet werden, dass weder dieses Futter, noch die in die geschmolzene Masse eintauchenden Kohlenelektroden durch den elektrolytischen Process schädlich beeinflusst werden; dadurch aber wird, abgesehen von der bedeutenden Kostenersparnis, ein wesentlich reineres Aluminium erzielt. Das neue Verfahren ist schon aus dem Grunde bemerkenswert, weil es nennenswerte Verluste an den verwendeten Stoffen nicht mit sich bringt, denn die an der Anode reichlich sich entwickelnden Schwefeldämpfe können aufgefangen und in beliebiger Weise weiter nutzbar gemacht werden. Die Reinheit des Bades, die in dem vorliegenden Falle eine sehr große ist, ist ausschlaggebend für die Güte und Reinheit des erhaltenen Aluminiums.

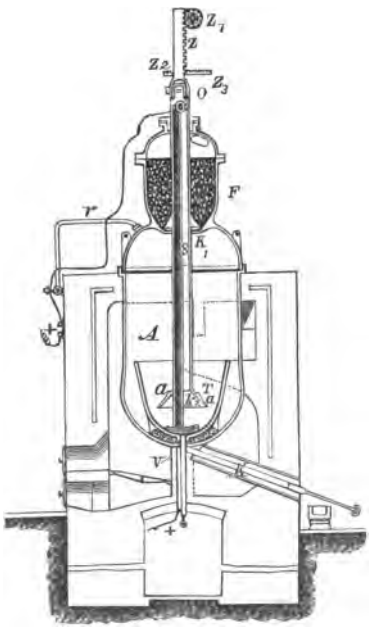
Patentansprüche: 1. Darstellung von Aluminium durch elektrolytische Reduction von geschmolzenem Aluminiumsulfid. 2. Zur Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 1. das durch Patent Nr. 63.995 geschützte Verfahren in der Weise abgeändert, dass die Doppelsulfide durch Aluminiumsulfid ersetzt sind.

Digitized by Google

D. A. Peniakoff[1]) elektrolysiert ein Gemenge von Aluminiumsulfid und -sulfat. Eine Versuchsanlage zur Darstellung von Aluminiumsulfid[2]) und zur Gewinnung von Metall daraus ist in Huy (Belgien) eingerichtet worden[3]).

M. M. Jaenningen[4]) stellt erst die Doppelsulfide des Aluminiums und Magnesiums mit den Alkalien oder Erdalkalien dar und zerlegt sie dann in demselben Apparate durch den Strom. In ein Glühgefäß A (Fig. 68) wird durch eine Zuleitung r Schwefelkohlenstoffdampf eingeleitet, während durch das Zahnradgetriebe zz_1 der Ventilkonus K_1 geöffnet wird und das in dem Füllschacht F aufgeschüttete aluminium-, bezw. magnesiumhaltige Material in den Tiegel T herabfällt. Das Material in F besteht aus einem fein geriebenen Gemenge von in Soda oder einem anderen Carbonat der Alkalien, bezw. alkalischen Erden eingeschmolzener Thonerde oder Thonerdehydrat, bezw. Bittererde oder Bittererdehydrat. Bereits bei mäßiger Erhitzung des Glühgefäßes A bilden sich ohne Schwierigkeit die Doppelschwefelverbindungen des Aluminiums, bezw. Magnesiums mit dem Alkali. Das Ende der Reaction gibt sich in präciser Weise dadurch

Fig. 68.



[1]) E. P. 20.604 vom 31. 10. 1893. — [2]) Vgl. S. 96. — [3]) El. Rev. vom 25. 2. 1898. — [4]) D. P. 80.944 vom 5. 1. 1894; vgl. S. 83.

Digitized by Google

zu erkennen, dass die Kohlensäureproduction aufhört und dafür der Schwefelkohlenstoff unzersetzt überdestilliert, so dass er in einem gekühlten Vorstoß zurückgewonnen werden kann. Durch eine Kohlenspindel S und Rohrmündung O entweichen die Abgase nach einem Sammelgefäß unter Wasserverschluss. Ein Zusammenbacken der Sulfide kann durch Drehung der Hohlspindel S um ihre Mittelachse, mit der an ihrem unteren Ende ein Konus k_2 mit Ansätzen a verbunden ist, und durch das Zahnradgetriebe $z_2 z_3$ verhütet werden. Es empfiehlt sich, die Elektrolyse der Doppelsulfide ihrer bekanntlich sehr geringen Luftbeständigkeit wegen in demselben Apparate, in dem sie erzeugt wurden, unter Luftabschluss vorzunehmen. Ein geeignetes Lösungsmittel wird in F aufgegeben, so dass es durch wiederholtes Heben der Hohlspindel S und damit des Ventilkonus K_1, ohne Luft einzulassen, in den Tiegel T über das Doppelsulfid gelangen kann. Durch Heben, bezw. Senken der Hohlspindel S ist es gleichzeitig ermöglicht, die Stellung der an ihrem untersten Ende angebrachten Kohlenanode entsprechend zu regulieren. Die positive Zuleitung befindet sich in einem eigenen, in die Hohlspindel S eingebauten Zuleitungskanälchen. Das Reductionsgefäß T kann aus einem feuerfesten Thon (etwa hessischem Thon oder dergl.) bestehen und ist innen mit Graphitkohlenmasse ausgekleidet. Während der Elektrolyse, zu der nur eine geringe Spannung erforderlich ist, wird von Zeit zu Zeit ein Ventilabschlussorgan v niedergeschraubt, so dass durch Canal K das flüssige Metall abgestochen werden kann. Die Anode besteht aus reiner Kohle, die Kathode ist die innere Auskleidung des Reductionsgefäßes T.

Patentansprüche: 1. Darstellung der Doppelsulfide des Aluminiums bezw. Magnesiums mit den Alkalien oder Erdalkalien durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoffgas in der Hitze auf in einem Carbonat eines Alkali oder eines alkalischen Erdmetalles eingeschmolzene Thonerde oder Thon-

Digitized by Google

erdehydrat bezw. Bittererde oder Bittererdehydrat eventuell in Verbindung mit Elektrolyse der gebildeten Doppelsulfide in der Schwefelkohlenstoffatmosphäre. 2. Zur Ausführung des durch Anspruach 1. geschützten Verfahrens, sowie zur Elektrolyse des gebildeten Doppelsulfids ein Apparat, bestehend aus einem mit Füllschacht *(F)* und Gaszuleitung *(r)* versehenen Schmelzgefäß *(A)* mit in letzteres eingesetztem Reductionsgefäß *(T)* und durch den Füllschacht hindurch bis nach *(T)* hineinreichendem, mit Ventilverschluss *(k_1)* im Füllschacht versehenem, dreh- und hebbarem Gasableitungsrohr *(S)*, welches gleichzeitig zur Zuleitung des Stromes, zur Befestigung der Anode, zur Regulierung ihres Abstandes von der Kathode und zum Umrühren der Reactionsmasse im Reductionsgefäß *(T)* dient.

Nach W. Borchers[1]) wird das Verfahren kaum irgendwelche Bedeutung für die Technik erlangen. Man zerlegt heute nämlich in allen Aluminiumfabriken de facto das reine Oxyd und weiß sehr wohl, dass das Eliminieren von Verunreinigungen in die Fabrikation des Oxydes zu verlegen ist. Die Lösungsmittel des Aluminiumoxydes, Fluoride und Chloride, werden wenig gebraucht. Jaenningen nun vertheuert die Fabrikation einmal durch Hinzunahme von Soda, die natürlich, will man reines Aluminium haben, ebenfalls sehr rein sein muss. Er verwendet aber außerdem Lösungsmittel für sein Doppelsulfid. Das Natrium der Soda wird also jedenfalls als wertloses, durch verschiedene Salze verunreinigtes Natriumsulfid zurückerhalten. Eine weitere Vertheuerung der Arbeitsweise gegenüber der bisherigen würde auch in der viel Wärme verbrauchenden Bildung des Natrium-Aluminium-Sulfides liegen. Und angenommen schließlich, dass alle diese Mehrkosten durch eine beträchtliche Reduction der Zersetzungsarbeit des Sulfides während der Elektrolyse aufgewogen werden würden, so kämen durch die Complicationen der Apparatconstruction, die das Arbeiten im Schwefelkohlenstoffdampfe unter Luftausschluss mit sich brächte, neue Schwierigkeiten hinzu.

[1]) Z. Elektroch. (1895) 2, 63.

Digitized by Google

H. S. Blackmore[1]) löst Aluminiumsulfid in einem geschmolzenen Bade, das kein Aluminiumoxyd lösen kann und elektrolysiert. Neben der Abscheidung des Metalls wird durch secundäre Reaction das Oxyd in Sulfid übergeführt. Die Badsubstanz kann aus Alkalithiocarbonaten bestehen. Oder man löst das Aluminiumoxyd in Alkalisulfiden und elektrolysiert mit Kohlenanoden bei einer solchen Temperatur, dass Schwefelkohlenstoff an der Anode entsteht und mit dem unveränderten Badmaterial Thiocarbonate bildet.

e) Gewinnung aus wässrigen Lösungen.

Wenn die Fällung des Aluminiums aus wässrigen Lösungen möglich ist, so muss man nach J. W. Richards[2]) bei Verwendung unlöslicher Anoden sehr concentrierte Lösungen benutzen, damit man mit hohen Stromdichten arbeiten und so schnell einen compacten Niederschlag erzeugen kann, der vom Wasser nicht angegriffen wird. Erhält man Schwamm, so ist alle Mühe umsonst. Wird dessen Bildung durch die gleichzeitige Wasserzersetzung hervorgerufen, so muss man unter Verwendung löslicher Anoden zum Ziele kommen, denn dann kann man die Spannung etwas unter 1,5 *V.* halten, also compactes Aluminium niederschlagen. Meist auf Grund von Versuchen wird die Möglichkeit, Aluminium aus wässrigen Lösungen niederzuschlagen, bezweifelt von F. Fischer[3]), W. Hampe[4]), Cl. Winkler[5]), A. Watt[6]), Sprague[7]), G. Gore[8]), J. D. Lisle[9]) und W. Borchers[10]).

---

[1]) A. P. 605.380, übertragen auf The Pure Aluminium and Chemical Company. — [2]) R. 303. — [3]) Z. Ver. d. Ing. (1884) 28, 557. — [4]) Chem.-Z. (1887) 11, 935. — [5]) J. Chem. Soc. (1872) 10, 1134. — [6]) El. Rev. 20, 590; 21, 4, 29 u. 52. — [7]) Electricity p. 309. — [8]) Text-Book of Electro-Metallurgy. — [9]) R. 316. — [10]) B. 108.

Digitized by Google

F. S. Thomas und W. E. Tilley[1]) lösen frisch gefällte Thonerde in siedender Kaliumcyanidlösung. Oder sie[2]) kochen Thonerde wiederholt mit Kaliumcyanidlösung allein oder unter Zusatz von Natriumchlorid oder schmelzen Thonerde, Kaliumcyanid und -carbonat zusammen. Für die Aluminiumfällung wird eine Anode aus Aluminium oder aus Platin verwendet. Zum Niederschlagen der Legierungen werden dem Bade Lösungen der Metalle, die mit dem Aluminium legiert werden sollen, zugesetzt, oder es werden Anoden aus diesen Metallen oder den betr. Legierungen gebraucht. Man kann auch der oben erwähnten Bad-Schmelze Oxyde oder Salze der fremden Metalle beimengen. Die Zusammensetzung des Bades wird durch Einhängung der Metalloxyde in Beuteln constant erhalten.

Zur Conservierung von Schiffsbeschlägen und zum Schutze anderer Metalle zieht J. G. Taylor[3]) den elektrolytisch gefällten Aluminiumüberzug dem auf anderem Wege erhaltenen vor.

Zur Herstellung von Aluminiumbädern löst S. Coulson[4]) das Aluminium in Kaliumcyanidlösung, indem er es als Anode durch Diaphragma von einer Kupferkathode trennt.

V. Riatti[5]) macht in einem Bade, das neben Aluminiumsalz Natrium- oder Calciumchlorid enthält, Zink zur Kathode und Quecksilber zur Anode. Auf dem Zink schlägt sich dann Aluminium, auf dem Quecksilber Quecksilberchlorür nieder.

G. Gore[6]) kocht eine Mischung gleicher Theile Schwefelsäure und Wasser oder von 1 Th. Schwefelsäure, 1 Th. Salzsäure und 2 Th. Wasser 1 Std. lang mit 15 *g*

[1]) E. P. 2724 vom 26. 12. 1854. — [2]) E. P. 2756 vom 6. 12. 1855. — [3]) E. P. 1997 vom 4. 9. 1855. — [4]) E. P. 2074 vom 30. 7. 1857. — [5]) E. P. 507 vom 12. 3. 1858. — [6]) Phil. Mag., März 1863.

Digitized by Google

Pfeifenthon. Anode ist amalgamiertes Zink. Mit 3 oder 4 Smee-Elementen soll in wenigen Minuten ein weißer Niederschlag von Aluminium erhalten worden sein. Später scheint G. Gore[1]) dies selbst zu bezweifeln. Von J. Nickles[2]) wird der Niederschlag für Zink erklärt. (Aus der stark sauren Lösung?)

J. White[3]) überzieht Eisen und Stahl galvanisch mit Aluminium.

J. B. Thompson[4]) reinigt Eisen und Stahl, die mit Gold, Silber, Kupfer und anderen Metallen überzogen werden sollen, zunächst durch nascierenden Wasserstoff, indem er sie als Kathoden in ein durch Dampf erhitztes und circulierendes Bad von Natronlauge und zusammengesetzten Cyanidsalzen hängt, während der eiserne Behälter die Anode bildet. Ehe die Gegenstände in das eigentliche galvanoplastische Bad kommen, setzt man[5]) ihnen in dem beschriebenen eine Aluminiumanode gegenüber, um sie durch den dünnen Aluminiumüberzug vor Oxydation in der zweiten Lösung zu schützen. Zur Herstellung eines gefärbten Niederschlages wird sehr schwach legiertes Aluminium als Anode verwendet. Das Aluminium soll[6]) mit dem Eisen inniger durch nachträgliches Erhitzen auf 260° vereinigt werden können. Nach obigem Verfahren soll man auch verschieden gefärbte Aluminiumbronzen erhalten können.

V. J. Ch. Roque[7]) verwendet alkalische oder Potaschebäder und Zink als Contactsubstanz. Im besonderen wird genannt ein Bad aus Zinnchlorid, Zinkchlorid, Kaliumbitartrat, saurem Aluminiumsulfat und Aluminiumchlorid.

Lösungen von Aluminiumammoniumchlorid will M. A. Bertrand[8]) durch starke Ströme zersetzen.

---

[1]) G. Gore, Text-Book of Electro-Metallurgy. — [2]) J. Pharm. 1854, 476. — [3]) E. P. 776 vom 25. 3. 1863. — [4]) E. P. 2545 vom 14. 8. 1868. — [5]) E. P. 3033 vom 4. 9. 1874. — [6]) Chem. N. (1871) 24, 194. — [7]) E. P. 2725 vom 18. 9. 1869. — [8]) Chem. N. (1871) 24, 227.

Digitized by Google

J. A. Jeançon[1]) zersetzt die Lösung eines Doppelsalzes von Aluminium und Kalium vom spec. Gew. 1,161 oder die eines Aluminiumsalzes (Sulfat, Nitrat, Cyanid etc.) von 20° Bé (bei 10°) mit vier hintereinander geschalteten Smee'schen oder 3 Bunsen'schen Elementen bei 60°. Die Lösung wird mit einer entsprechenden Säure leicht angesäuert. Das zweite Bad gebraucht eine Aluminiumanode. Nach einem neueren Verfahren elektrolysiert er[2]) eine gesättigte Lösung von schwefelsaurem Aluminium bei 80—90°; um Krystallisation zu verhindern, mit Anoden, die große Oberfläche haben, also porös sind. Dies wird erreicht durch Zusammenschmelzen von Aluminium mit 30% Kohle. Man soll ein dichtes regulinisches Metall erhalten. Diesen Process benutzt nach J. W. Richards[3]) die Harvey Filley Plating Co. in Philadelphia, von der er mehrere mit Aluminium überzogene Eisenwaren zu seiner Zufriedenheit geprüft hat.

Zur Herstellung von Aluminiumbronze wird nach J. Webster[4]) gereinigtes Kupferblech mit einer Aluminiumdecke von 1—10% des Kupfergewichts, je nach der gewünschten Qualität und Härte der Bronze, überzogen, in einem Tiegel oder einem passenden Ofen geschmolzen, in dem 1% (mehr oder weniger wie es nöthig wird) der weiterhin beschriebenen Legierung Nr. 2 hinzugefügt ist. Die Legierung Nr. 1 soll für verschiedene Zwecke geändert werden, wenn eine noch größere Haltbarkeit und Zähigkeit wünschenswert erscheint, indem zu ihr ein Zusatz von 2—6% der Legierung Nr. 2 genommen wird. Granuliertes Kupfer oder Kupfer in einer anderen derartigen Form oder eine Mischung von Kupfer und Zink kann statt Kupferblech angewendet und mit der Aluminiumdecke überzogen werden. Statt das Kupfer

[1]) Ann. Record of Science and Ind. 1875. — [2]) A. P. 436.895; El. World 16, 254. — [3]) R. 310. — [4]) D. P. 11.577 vom 2. 4. 1880.

Digitized by Google

mit Aluminium zu überziehen, kann auch Kupfer allein geschmolzen und dann die Legierung Nr. 2 in dem Verhältnis, wie für die verschiedenen Qualitäten Bronze nöthig ist, sowie mit dem besonderen Theil Aluminium, der zum Überziehen des Kupfers gebraucht wird, vermischt werden; erstere Methode ist der weit innigeren Verbindung wegen vorzuziehen. Die erwähnte Legierung Nr. 2 besteht aus: 20 Th. Nickel, 20 Th. Kupfer, 53 Th. Zinn und 7 Th. Aluminium. Der weitere Inhalt der Patentschrift ist nicht elektrochemisch.

Patentansprüche: 1. Eine Bronzelegierung, bestehend aus Kupfer und Aluminium, im Verhältnis von beziehungsweise 90 : 10 bis 99 : 1 gemischt, je nach dem Zweck mit 1—6% einer Legierung von 20 Nickel, 20 Kupfer, 53 Zinn, 7 Aluminium. 2. Das galvanische Niederschlagen des Aluminiums auf dem Kupfer, das aus Körnern oder Blechabfällen besteht, vor dem Schmelzen, um eine innige Verbindung der Metalle beim Schmelzprocess herbeizuführen. 3. Die Reihenfolge der metallurgischen Operationen, durch welche die Hilfslegierungen und aus diesen die beabsichtigte Legierung hergestellt werden.

L. A. Davies[1]) fällt aus Alaunlösung durch Ammoniak Thonerde, wäscht, löst in heißer Lauge von neutralem Kaliumtartrat, verdampft fast bis zur Trockne, nimmt mit Schwefelsäure auf, lässt krystallisieren und verwendet die wässrige Lösung als Elektrolyt. Die Anode besteht aus Aluminium oder aus Kohle oder Platin in Verbindung mit einem Thonerde enthaltenden Beutel. Soll Aluminiumbronze gefällt werden, so wird das Bad mit einem Kupferbad vereinigt.

J. S. Haurd[2]) gebraucht eine Lösung von Kryolith in Magnesiumchlorid und Manganchlorür.

P. de Villiers[3]) fällt Aluminiumbronze auf Eisen oder Stahl unter Benutzung des Bades als Stromquelle aus

[1]) E. P. 1705 vom 26. 4. 1880. — [2]) A. P. 228.900 vom 15. 6. 1880. — [3]) E. P. 5749 und 5750 vom 31. 12. 1881.

Digitized by Google

siedender Lösung von Aluminiumdoppelchlorid, Kupfersulfat, Natriumsulfit und Kaliumcyanid.

Eiserne Gegenstände will J. St. Williams[1]) in der wässrigen Lösung der Salze oder dadurch mit Aluminium[2]) überziehen, dass er die Salze oder Oxyde zu Elektroden macht und durch einen elektrischen Strom verflüchtigt und gleichzeitig elektrolysiert.

Nach J. Braun[3]) wird eine Alaunlösung, deren spec. Gew. zwischen 1,03 und 1,07 beträgt, bei gewöhnlicher Temperatur durch einen elektrischen Strom unter Anwendung einer unlöslichen Anode zerlegt, während man die im Verlaufe der Operation entstehende freie Schwefelsäure durch allmählichen Zusatz eines Alkali neutralisiert, nachdem zur Vermeidung des Ausfallens der Thonerde eine nichtflüchtige organische Säure (z. B. Weinsäure) in die Lösung gebracht ist. Die Stromstärke ist so zu bemessen, dass zur Zerlegung in einem Bade von 1 bis 20 *l* Inhalt zwei etwa 20 *cm* hohe Bunsen'sche Elemente verwendet werden, während bei größeren Bädern die Stromstärke entsprechend zu vergrößern ist.

Patentanspruch: Aluminium aus Lösungen der Doppelsalze, welche das Aluminiumsulfat mit den Sulfaten der Alkalien bildet, in metallischem und compactem Zustande elektrolytisch darzustellen.

F. Fischer[4]) hat so kein Aluminium erhalten können. Auf den Kupferanoden bildete sich nur ein schwarzer Beschlag, wesentlich Schwefelkupfer.

A. D. Ancel und J. M. A. Thiollier[5]) hängen Thon, Bauxit etc., die zur Erhöhung der Leitfähigkeit mit Koks gemischt sein können, in Körben oder durchlöcherten Behältern als Anoden in den eventuell durch einen Dampfstrahl

[1]) E. P. 560 vom 4. 2. 1882. — [2]) Vgl. a. beim Zinn, Antimon und Wismuth. — [3]) D. P. 28.760 (1883). — [4]) Z. Ver. d. Ing. (1884) 28, 557. — [5]) E. P. 942 vom 20. 2. 1883; vgl. a. die folgenden Bde.

Digitized by Google

erhitzten Elektrolyten, der Aluminiumchlorid, entweder allein oder im Gemenge mit Ammoniumchlorid oder Soda, Potasche oder Alkalialuminat enthält. Die Stromzuführung besorgen Koks- oder Graphitstäbe (aus Graphit mit 10% Thon), die in das Erz eingebettet und durch Haken an den metallenen Leitern aufgehängt sind. Zwischen je zwei Anoden-Zellen hängt eine Kathodenplatte. Unter ihnen sind Rinnen zur Ansammlung des abfallenden Metalls angebracht. Auf dieselbe Art werden die Erze der verschiedensten Metalle behandelt.

Zum galvanostegischen Überziehen von Eisen und anderen Metallen benutzt A. Gutensohn[1]) die Lösung von Aluminiumphosphat in Natronlauge, der etwas Ammoniak zugesetzt ist.

H. Niewerth[2]) gebraucht die Lösung eines Gemisches von Aluminiumsulfat und Metallchlorid, z. B. Kochsalz, oder die von Aluminiumacetat.

F. W. Gerhard und J. Smith[3]) lösen 346 Th. Aluminiumsulfat und 132 Th. Ammoniumsulfat in Wasser, lassen krystallisieren und lösen das Doppelsalz in 35.000 Th. Wasser. Durch Gebrauch von Kupfer oder Nickel als Anoden und Änderung der Zusammensetzung des Elektrolyten werden Legierungen erhalten.

Eine gesättigte Aluminiumsulfatlösung, die von Kochsalzlauge durch eine poröse Scheidewand getrennt ist, elektrolysiert L. Senet[4]) mit 4 *A.* und 6—7 *V.* Das Verfahren hatte bei der Ausführung in größerem Maßstabe nicht den gewünschten Erfolg.

Als Kathoden gebraucht M. G. Farmer[5]) eine Reihe

[1]) E. P. 4784 vom 9. 10. 1883; vgl. a. Kupfer, Zink, Blei, Nickel. — [2]) E. P. 5756 vom 15. 12. 1883. — [3]) E. P. 16.653 vom 19. 12. 1884. — [4]) Cosmos les Mondes vom 10. 8. 1885; Iron (1885) 26, Nr. 657. — [5]) A. P. 315.266 vom Apr. 1885.

Digitized by Google

von Löffeln, die getrennt erhitzt werden können. Die leitenden Stiele jedes Löffels reichen über die Höhlung des folgenden und dienen zum Einhängen der Anode in diesen.

Nach A. Walter[1]) wird sogenanntes reines Thonerdehydrat des Handels, wenn ihm (aus Kaliumalaun etc.) kleine Mengen von Kaliumverbindungen anhaften, in chlorfreier Salpetersäure unter schwachem Überschuss der letzteren gelöst, mit Weinsäure versetzt, einige Zeit der Klärung überlassen, vom abgesetzten Kaliumbitartrat durch Filtrieren oder Abhebern getrennt und dann der Elektrolyse unterworfen. Zugleich werden dem Elektrolyten theils am Anfang, theils in der Folge organische Säuren, wie Ameisen-, Essig-, Wein-, Trauben-, Citronen-, Oxalsäure oder besser primäre Alkohole zugesetzt, die unter dem Einfluss des elektrolytischen Sauerstoffes (von der Anode her) sich anfänglich zu Aldehyden, beziehungsweise Ketonen, schließlich zu Säuren oxydieren lassen, also in erster Linie Methyl-, Äthylalkohol oder verwandte primäre Alkohole. Albuminate, deren Oxydation Essigsäurealdehyd erzeugt, auch Zuckerarten können gleichfalls als Zusätze verwendet werden. Fabriksmäßig hergestellte sogenannte reine Thonerde, die noch kleine Mengen von Natriumverbindungen enthält, wird in vorbereitender Weise wie folgt behandelt: Sie wird gleichfalls in chlorfreier Salpetersäure gelöst und die Lösung zur Entfernung des Natriums in großen, mit platiniertem Kupferblech ausgekleideten hölzernen Kästen, in deren Mitte eine aus Thon oder (besser) Xyloidinpapier hergestellte, gleichfalls mit der vorerwähnten, jedoch mit Öl-, Stearin-, Palmitinsäure versetzten Lösung gefüllte poröse Zelle angebracht ist, der Einwirkung des positiven galvanischen Stromes in der Richtung von dem die Wandungen der Kästen bekleidenden

[1]) D. P. 40.626 vom 10. 7. 1886.

Digitized by Google

Kupferblech nach dem Innern der Zelle so lange unterworfen, bis die Hauptmasse der Flüssigkeit außerhalb der Zelle genügend frei von Natrium geworden ist. Hierauf wird die salpetersaure Thonerdelösung in anders eingerichteten Bädern nebst den vorher schon angegebenen Zusätzen auf Abscheidung von metallischem Aluminium behandelt. Das durch seine Herstellung gewöhnlich kaliumhaltige Aluminiumsulfat des Handels wird in concentrierter wässriger Lösung zur völligen Beseitigung der Schwefelsäure durch Barium- oder Bleinitrat in gelöstes Aluminiumnitrat umgesetzt und von den der elektrolytischen Gewinnung des Aluminiums in wässriger Lösung hinderlichen Nitraten von Kalium, beziehungsweise Natrium (aus unreinem Bariumnitrat) nach dem obigen vorbereitenden Verfahren befreit. Völlig alkali- und schwefelsäurefreie Thonerdemineralien, wie gewisse Sorten des Bauxits, Diaspors, Hydrargillits etc., werden in Salpetersäure gelöst und die eingeschlossenen Mengen von Kalk und Magnesia durch Oxalsäure oder Ammoniumoxalat entfernt. Hierbei fällt zugleich eventuell die Phosphorsäure jener Mineralien. Das Eisen in ihnen wird bei der nachherigen elektrolytischen Behandlung zuerst ausgeschieden. Die auf die vorbeschriebene Weise hergestellten wässrigen Lösungen der Thonerde in Salpetersäure, nach Möglichkeit (bis auf spektroskopisch immer noch nachweisbare, jedoch unschädliche Spuren) von fixen Alkalien, Schwefelsäure (und Salzsäure) befreit, werden in großen hintereinander geschalteten Bädern nach Art der Reinmetallgewinnung der Einwirkung eines starken Maschinenstromes unter Anwendung platinierter Kupferbleche als Anoden und Kathoden unterworfen. Das bei $D_{K,\ qcm} = 0{,}02$ bis $0{,}05\ A$ in Gestalt eines im feuchten Zustande tiefschwarzen Niederschlages ziemlich fest an der Kathode abgeschiedene pulverförmige Aluminium wird mit dem Kupferblech aus der Flüssigkeit gehoben, von geringen

Digitized by Google

Mengen immer oberflächlich anhaftender Thonerde durch gelindes Abspülen befreit, sodann durch gepressten Wasserstrahl vom Kupferblech abgelöst, mit reinem kaltem namentlich kochsalzfreiem Wasser abgewaschen und bei gelinder Wärme in freier Luft getrocknet. Im trockenen Zustande stellt das so gewonnene Aluminium ein dunkelgraues Pulver dar, das sich mit größter Leichtigkeit in verdünnter kalter Schwefelsäure oder Salzsäure, sehr langsam in kalter, rascher in heißer Salpetersäure auflöst. Dieses Aluminiumpulver kann in bekannter Weise unter Kochsalz oder Kryolith zu compacten Massen verschmolzen werden. Bei gehöriger Vorsicht in der Handhabung des beschriebenen Verfahrens gelingt es, auf den Kathoden (aus Kupfer, beziehungsweise Aluminiumblech) bei $D_{K,\ qcm} = 0{,}1\ A.$ eine fest haftende Schicht von metallischem Aluminium niederzuschlagen. Die Erneuerung des Thonerdegehaltes der Bäderflüssigkeit erfolgt durch Eintragung concentrierter Lösung von Aluminiumnitrat. Man beutet auf diese Weise die organischen Reductionsmittel aus, die sich der Strom zum Theil selbst bereitet.

Patentansprüche: Zur Gewinnung von Aluminium auf dem Wege der kaltflüssigen Elektrolyse: 1. Die Verwendung einer reinen salpetersauren Thonerdelösung unter Ausschluss sowohl der Schwefelsäure- und Salzsäureverbindungen der Thonerde, als auch irgendwelcher Verbindungen der festen Alkalien und Erden. 2. Die Vermischung der zu elektrolysierenden wässrigen Lösung von Aluminiumnitrat mit Fettsäuren, Alkoholen, Aldehyden, Ketonen, Albuminaten, Zuckerarten.

Graf R. de Montgelas[1]) befreit zunächst das durch Auflösen von Thonerde in Salzsäure erhaltene Aluminiumchlorid elektrolytisch vom Eisen und führt die Lösung dann in ein anderes Gefäß über, wo sie in Gegenwart von Zinn-, Blei- oder Zinkoxyd mit einem niedrig gespannten Strome

[1]) E. P. 10.607 vom 18. 8. 1886; F. P. 178.123 vom 23. 8. 1886 Sp. P. 9639 (1886).

Digitized by Google

behandelt wird. Aus der erhaltenen Legierung können die fremden Metalle entfernt werden.

Nach einem anderen Verfahren bereitet er[1]) sich zunächst elektrolytisch Aluminiumnatriumchlorid, indem er concentrierte Lösungen von Aluminium- und Natriumchlorid, die durch ein Diaphragma getrennt sind, zwischen Kupfer als Kathode, die in ersterer Lösung steht und Aluminium als Anode in der Kochsalzlauge elektrolysiert. Die Doppelsalzlösung wird, um sie möglichst neutral zu machen, zur Trockne verdampft und dann in heißem Wasser aufgenommen. Diese Lösung wird[2]) in einem anderen Bade zur Kathodenflüssigkeit gemacht, in die eine Kupfer- oder Aluminium-Elektrode taucht. Durch ein Diaphragma davon getrennt, befinden sich im Anodenraum Stücke eines geschmolzenen Gemenges von Kochsalz und Aluminiumnatriumchlorid, von denen die Kohlen-Anode umgeben ist. Statt der Anode und der Mischung, die sie umgibt, kann ein Gemenge aus 50% Aluminiumnatriumchlorid, 25% Kochsalz und 25% Koksstaub verwendet werden, das durch Theer zusammengekittet und auf 100° erhitzt ist.

Nach H. Reinhold[3]) werden 50 Th. Kalialaun in 300 Th. Wasser gelöst, 10 Th. Aluminiumchlorid zugefügt, auf 200° erwärmt, erkalten lassen und noch 39 Th. Kaliumcyanid zugegeben. In diese Lösung wird der zu überziehende Gegenstand gegenüber einer Aluminiumplatte aufgehängt und ein schwacher Strom hindurchgeleitet. Nach Watt[4]) ist das wegen der entwickelten Blausäure gefährliche Verfahren auch unmöglich.

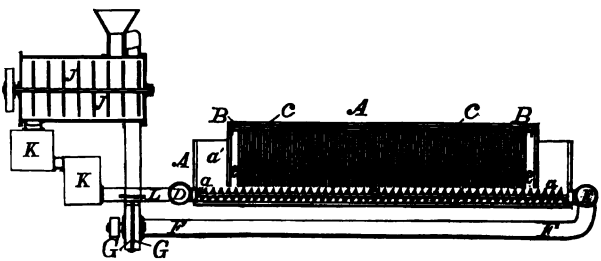
---

[1]) E. P. 1750 vom 3. 2. 1887; F. P. 181.395. — [2]) E. P. 1751 vom 3. 2. 1887; F. P. 181.396; Ö. P. vom 21. 6., 9. 7. und 9. 9. 1887; Sp. P. 9641, 10.347 (1886); Lum. él. 25, 345; Engng. 43, 536; El. Rev. 21, 174. — [3]) Jeweler's J. Sept. 1887; El. 19, 470; Eng. Min. J. (1887) 43, 312. — [4]) El. 20, 484; El. Anz. 1888, 147.

Digitized by Google

Eine Aluminiumbronze wollen wie andere C. A. Burghardt und W. J. Twining[1]) aus wässrigen Lösungen, und zwar aus denen der Doppelcyanide erhalten. Sie setzen zu der Chloridlösung so lange Kalilauge, bis die Thonerde wieder in Lösung gegangen ist, fügen festes Kaliumcyanid zu, erhitzen, bis sich das Kupferhydroxyd gelöst hat, versetzen mit Kaliumbicarbonat und kochen etwa 24 Stunden. Das Bad soll 80° warm sein. Die Bronze wird als Niederschlag erhalten. Soll ein Überzug hergestellt werden, so wird dem Bade noch Blausäure zugesetzt. Soll reines

Fig. 69.



Aluminium dargestellt werden, so wird das Kupfer erst aus der Cyanidlösung entfernt. Nach einem anderen Verfahren fällen die Erf.[2]) Thonerde aus Aluminiumsulfatlösung durch Ammoniak oder Natronlauge, lösen den gewaschenen Niederschlag in Natronlauge, kochen erst mit Kaliumcyanid, dann mit Natriumbicarbonat 12 Stunden, fügen etwas Cyanwasserstoffsäure zu und verwenden das so erhaltene Bad bei 80°. Nach G. Richard ist der Gebrauch von Cyan auf andere Weise schon von Cowles 1857 und von Corbelli 1858 vorgeschlagen worden. Bei diesem Verfahren und dem vor-

[1]) E. P. 2602 vom 19. 2. 1887; F. P. 185.017 vom 26. 7. 1887; B. P. 78.373; vgl. a. Ind. 3, 302; Lum. él. 26, 434. — [2]) E. P. 9389 vom 2. 7. 1887.

Digitized by Google

hergehenden kann[1]) Cyanwasserstoff in Gasform und in Lösung anstatt des Kaliumcyanids angewendet werden.

Zur Gewinnung von Legierungen schlagen H. C. Bull & Co. und H. C. Bull[2]) Eisen, Kupfer oder Zinn elektrolytisch auf Aluminiumplatten nieder und schmelzen diese dann unter Luftabschluss. In das Bad *A* (Fig. 69), das mit einer Sulfatlösung des zu legierenden Metalls beschickt ist, sind in einem Behälter *B* Kathoden aus Aluminium und Anoden *C* eingehängt. Um das Sauerwerden des Elektrolyten zu verhindern, wird Metalloxyd bei a^1 eingeschüttet und durch die Schnecke *a* weiter befördert. Die Flüssigkeit wird in Circulation gehalten durch eine Pumpe *G*, die sie durch *E* und *F* abzieht und in den Mischkessel *J* befördert. Von dort fließt sie durch die Filter *K* zu den Speiseröhren *L* und *D*. Das Filtermaterial richtet sich nach der Natur des Elektrolyten. Für Eisenlösung z. B. ist es schwammiges Eisen.

Die Lösung von Alaun und dem aus Zinksulfat gewonnenen Zinkoxydhydrat bedarf nach R. Falk[3]) eines sehr starken Stromes und gibt einen zu schwachen und dazu unschönen, streifigen Überzug. Dieses hat seinen Grund darin, dass das aus Zinksulfat und Kalilauge gewonnene Zinkoxydhydrat, wie bekannt, stets Kali enthält. Bei der Behandlung der Alaunlösung mit diesem Zinkoxydhydrat wird demnach zuerst das Kali in Lösung gehen und dann erst Zinkoxyd, woraus die Auflösung geringer Mengen von Zink sich erklärt. Sättigt man eine Aluminiumchloridlösung mit Metall, so wird einestheils eine reichliche Lösung von Zink und eine gute Neutralisation erreicht, und man erhält einen aluminiumhaltigen Metallniederschlag, der eben durch diesen Gehalt an Güte bedeutend gewonnen hat. Es sind

[1]) E. P. 12.856 vom 22. 9. 1887. — [2]) E. P. 10.199 A. vom 21. 7. 1887. — [3]) D. P. 47.457 vom 4. 12. 1887.

Digitized by Google

folgende Bäder geeignet: 1. Eine erhitzte Lösung von Aluminiumchlorid wird unter beständiger Erneuerung des verdampfenden Wassers mit metallischem Zink gesättigt, welcher Lösung man auch noch Zinkchlorid zusetzen kann. Hiernach kann man auch auf 1 *kg* Aluminiumchlorid etwa 50 *g* Zinnchlorid zu der soeben erhaltenen Flüssigkeit zusetzen und die Lösung noch etwa eine halbe Stunde im Sieden erhalten. Nach dem Erkalten können diese Lösungen dann benutzt werden. 2. Eine erhitzte Lösung von Aluminiumchlorid wird, wie oben, aber mit metallischem Zinn anstatt Zink gesättigt. Hiernach wird derselben auf 1 *kg* Aluminiumchlorid 1 *kg* Zinkchlorid hinzugesetzt und $^1/_2$ Stunde aufgekocht. 3. Eine erhitzte Lösung von Aluminiumchlorid wird mit metallischem Magnesium oder Aluminium gesättigt. Hiernach wird derselben auf 1 *kg* Aluminiumchlorid 1 *kg* Zinkchlorid zugesetzt, und sobald letzteres gelöst ist, werden auf 1 *kg* Aluminiumchlorid noch etwa 50 *g* Zinnchlorid zugefügt. Nach ungefähr einhalbstündigem Aufkochen und darauffolgendem Erkalten kann die Lösung benutzt werden. Für diese Bäder verwendet man zweckmäßig eine Anode aus Zink oder eine aus 1 Th. Zink und 2 Th. Zinn. 4. Zu einer in erhitztem Zustande mit Magnesium gesättigten Aluminiumsulfatlösung setzt man auf 1 *kg* Aluminiumsulfat 1 *kg* Zinkchlorid zu und benutzt sie unter Anwendung einer Zinkanode für den galvanischen Niederschlag nach etwa einhalbstündigem Aufkochen und darauffolgendem Erkalten. Unter Anwendung dieser Bäder kann man auf rohem und geschliffenem Guss-, Walz- und Schmiedeeisen einen Metallniederschlag in beliebiger Stärke erzeugen, der dem Eisen einen wirksamen Schutz gegen Rost verleiht, da er kaum oxydierbar ist. Dieser Niederschlag ist außerdem hart und daher polierbar. Zur Erzeugung eines galvanischen Niederschlages

Digitized by Google

von Kupfer, Zinn oder Nickel in Verbindung mit Aluminium bedient man sich einer, im erhitzten Zustande mit metallischem Magnesium oder Aluminium gesättigten Aluminiumchloridlösung, beziehungsweise einer mit metallischem Magnesium gesättigten Aluminiumsulfatlösung und einer aus dem entsprechenden Metall (also Kupfer, Zinn oder Nickel) bestehenden Anode. Der hiermit erzeugte Niederschlag besteht wegen seines Gehaltes an Aluminium aus hartem, bronzeähnlichem Kupfer oder aus hartem, polierfähigem Zinn oder zähem, weißem Nickel.

Patentansprüche: 1. Verfahren, galvanische Metallniederschläge — als Niederschläge von Zink, Zinn und Zink, Zinn, Nickel, Kupfer — haltbar und gleichmäßig zu erzeugen, dadurch gekennzeichnet, dass man mit dem betreffenden Metall unter Benutzung eines basisches Aluminiumsalz enthaltenden alkalifreien Bades Aluminium mit niederschlägt, so dass man einen aluminiumhaltigen Metallniederschlag erhält. 2. Für die Herstellung des zu dem in Anspruch 1. gekennzeichneten Verfahren zu benutzenden Bades die Anwendung von Aluminiumsalzlösungen, die man mit einem Metall (als Zink, Zinn, Magnesium, Aluminium) mit oder ohne Hilfe des elektrischen Stromes gesättigt und eventuell mit einem Salz (als Sulfat, Nitrat, Haloïdsalz) des niederzuschlagenden Metalles versetzt hat, zu dem Zwecke, ein zur Ausführung des in Anspruch 1. gekennzeichneten Verfahrens geeignetes, aus einer Lösung von basischem Aluminiumsalz und einem Salz des niederzuschlagenden Metalles bestehendes alkalifreies galvanisches Bad zu erhalten. 3. Bei der Anwendung der durch Anspruch 2. gekennzeichneten Lösung als galvanisches Bad die Benutzung einer Anode aus dem niederzuschlagenden Metall.

Zum billigen Arbeiten wird nach Ch. A. Burghardt[1]) zunächst ein Aluminat von Natrium oder Kalium präpariert, das in Wasser aufgelöst wird, und dieser Lösung wird nach und nach unter stetem Umrühren gasförmige Cyanwasserstoffsäure zugeführt, bis die Lösung anfängt, ihre Klarheit zu verlieren. Beim Eintritt einer leichten Färbung ist die Behandlung mit Cyanwasserstoffsäure unverzüglich

[1]) D. P. 45.020 vom 6. 4. 1888; vgl. a. S. 216.

Digitized by Google

abzubrechen. Um durch Beispiel ein besseres Verständnis des ganzen Verfahrens zu ermöglichen, wird im Nachstehenden zunächst die Bereitungsweise eines Bades angegeben, das auf 4·5 *l* Flüssigkeit 201·6 *g* metallischen Aluminiums enthält. Man löst 2500 *g* Aluminiumsulfat mit einem Metallgehalt von 9·2% in Wasser auf und bewirkt durch Zusatz eines Überschusses von Ammoniaklösung das Ausscheiden des Aluminiumoxydhydrats. Nachdem der Niederschlag sich gesetzt hat, gießt man die klare Flüssigkeit ab und wäscht ihn. Hierauf löst man 1120 *g* gutes Ätznatron von circa 70% Natrongehalt oder, wenn Kaliumaluminat gewünscht ist, eine entsprechende Quantität Kaliumhydroxyd in circa 1 *l* Wasser auf. Das wie oben erhaltene, gewaschene Aluminiumoxydhydrat wird nun in einem geeigneten Gefäß mit circa 1 *l* Wasser versetzt, und hierauf allmählich und unter stetem Umrühren die kalte Lösung von Natronhydrat zugefügt, wobei man sorgfältig darauf achtet, ob das Aluminiumoxyd nahezu, jedoch noch nicht ganz aufgelöst ist. Das so erzeugte Natrium-, beziehungsweise Kaliumaluminat wird mit der Cyanwasserstoffsäure in der eingangs beschriebenen Weise behandelt, und das Resultat ist eine Aluminiumcyanidlösung, die das Bad zur Gewinnung des Aluminiums bildet. Zur Ausscheidung des metallischen Aluminiums aus dem so erzeugten Bade benutzt Erfinder die Elektricität. Er erhitzt die Lösung bis zu einer Temperatur von etwa 80°.

Patentanspruch: Die elektrolytische Gewinnung von Aluminium in der Weise, dass zunächst aus Aluminiumoxydhydrat durch Behandlung mit einer Lösung kaustischer Soda oder kaustischer Potasche ein Natrium-, beziehungsweise Kaliumaluminat erzeugt und dann in eine Lösung dieses Aluminats unter stetem Umrühren und nach und nach gasförmige Cyanwasserstoffsäure eingeführt wird, wodurch sich eine Aluminiumcyanidlösung bildet, aus der das metallische Aluminium elektrisch gefällt werden kann.

Digitized by Google

A. Lévy[1]) wärmt die alte Methode wieder auf, bei der Galvanostegie den Strom im Bade selbst zu erzeugen.

Nach G. Nahnsen und J. Pfleger[2]) geht die Abscheidung von Aluminium, Aluminiumlegierungen und Magnesium in cohärenter Form und ohne Nebenzersetzung vor sich, wenn man im Gegensatz zu dem bisher üblichen Verfahren den Elektrolyten abkühlt durch geeignete Abkühlmittel und der Erhöhung der Temperatur der wässerigen Lösung der Salze während der Elektrolyse ebenso vorbeugt. So haben Erf. durch Versuche festgestellt, dass bei einer Temperatur der Salzlösungen von + 40° C. die Ausscheidung der Metalle in beträchtlichem Maße als Oxydhydrate stattfindet. Dagegen wurde zum Beispiel bei einer Temperatur von + 4° C. sämmtliches Metall als solches gewonnen. Im letzteren Falle wurde außerdem die bei gesteigerter Temperatur stets auftretende secundäre Wasserstoffentwickelung vollständig vermieden. Primäre Wasserstoffentwickelung ist durch geeignete Abmessung der Stromdichte zu verhindern. Die Abkühlung der Lösung ist in der mannigfachsten Weise zu erzielen. Zu dem Zwecke kann man entweder stark abgekühlte Luft in die zu elektrolysierende Lösung einleiten oder die nöthige niedere Temperatur mittelst Kühlschlangen, durch die geeignete Salzlaugen von niederer Temperatur, zum Beispiel Chlorcalciumlauge, circulieren, herbeiführen und erhalten. Zur sicheren Ausführung des Verfahrens sind daneben folgende Punkte als wichtig erkannt worden. Die Lösungen der in Rede stehenden Salze müssen stark und gleichmäßig concentriert sein. Man kann dies auf zwei Weisen erreichen. Entweder man wendet als positive Elektrode eine mit den Oxydhydraten der betreffenden

[1]) E. P. 8961 vom 19. 6. 1888. — [2]) D. P. 46.753 vom 2. 8. 1888; E. P. 8552 vom 23. 5. 1889; Ind. 7, 292; Z. ang. Ch. 1889, 187.

Digitized by Google

Metalle getränkte Retortenkohle an; das Tränken der Kohle mit dem Oxydhydrat geschieht durch Einhängen derselben in die Salzlösung der Metalle und nachher in die Natronlauge, oder man lässt, da außerdem eine stete Bewegung des Elektrolyten sehr vortheilhaft ist, den Elektrolyten durch eine Reihe von Kästen fließen und schaltet zwischen diesen, in denen die Elektrolyse vorgenommen wird, andere, mit Rührwerk versehene Kästen ein, in denen die Metalloxydhydrate zugeführt und aufgerührt werden. Die Elektroden sind unlöslich zu wählen, und zwar als negative Elektroden Aluminiumbleche, als positive Elektroden Retortenkohle. Zur Gewinnung dieser Metalle in Form festhaftender Überzüge sind auch Inductionsströme sehr gut geeignet, da sie bei geringer Intensität hohe Spannung haben.

Patentanspruch: Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von Aluminium, Aluminiumlegierungen und Magnesium aus wässerigen Lösungen ihrer Salze, darin bestehend, dass man den Elektrolyten abkühlt und während der Elektrolyse einer Erhöhung der Temperatur der Salzlösung durch weitere Abkühlung vorbeugt.

Uppenborn[1]) hat bei den Versuchen, denen er beiwohnte, nur wenig einer grauen Masse, in Eis eingeschmolzen, gesehen. Ob sie Aluminium war, ist zweifelhaft. Sie war nur bei 0° beständig.

R. Falk & A. Schaag[2]) wollen durch geeignete Behandlung der organische Säuren enthaltenden Aluminiumsalzlösungen mit Aluminium so concentrierte alkalische Aluminiumlösungen, wie es bisher nicht gebräuchlich war, benutzen, diese leitungsfähiger machen und zur Erzielung und Erhaltung des gewünschten Farbentones des Niederschlages die Einwirkung der aus dem betreffenden Aluminiumlegierungsmetall bestehenden Anode auf geeignete

[1]) Elektrot. Z. (1891) 12, 690. — [2]) D. P. 48.078 vom 22. 8. 1888.

Digitized by Google

Weise regulieren, indem sie sie durch eine poröse Scheidewand von dem Bade trennen. Handelt es sich um den galvanischen Niederschlag von Aluminiumkupferlegierung, so stellt man eine möglichst concentrierte Aluminiumsalzlösung her, zweckmäßig durch Auflösen von Aluminiumhydroxyd in irgendeiner Säure, als Schwefelsäure, Salzsäure, Essigsäure, Oxalsäure, Citronensäure oder Weinsäure, und setzt zu dieser Lösung so viel metallisches Aluminium, als sich unter eventueller Anwendung des elektrischen Stromes darin auflösen lässt. Zu dieser Lösung setzt man, falls sie noch keine Citronen- oder Weinsäure enthält, eine, die Fällung von Aluminiumhydroxyd durch ein Alkali verhindernde, das ist eine nicht flüchtige organische Säure, als Weinsäure oder Citronensäure, und neutralisiert alsdann unter eventuellem Zusatz von Alkaliphosphaten oder Boraten völlig mit einem Alkali, für welchen Zweck sich die Hydroxyde und Carbonate von Kalium, Natrium oder Ammonium eignen. Dann löst man bis zur völligen Sättigung irgendeine Kupferverbindung, als salpetersaures, schwefelsaures, salzsaures, essigsaures, basisch kohlensaures, kohlensaures Kupferoxyd, Kupferoxyd, Cyankupfer, in einer concentrierten wässerigen Lösung von Cyankalium oder Cyannatrium mit Ammoniak, Kali, Natron oder Ammoniumcarbonat. Diese alkalische Kupferlösung mischt man mit etwa der doppelten Gewichtsmenge der beschriebenen Aluminiumlösung und versetzt diese Flüssigkeit, da deren geringe Leitungsfähigkeit einen starken Strom erfordert und einen reichlichen Niederschlag nicht zulässt, zur Erhöhung der Leitungsfähigkeit mit Nitraten oder Phosphaten, als Kalium-, Natrium- oder Ammoniumphosphat, zu welchem Zwecke auf 100 *l* Lösung 1 *kg* des Nitrates oder Phosphates genügen. Diese Flüssigkeit kann man dann, zweckmäßig kalt, zu dem galvanischen

Digitized by Google

Niederschlag von Aluminiumkupferlegierung benutzen. Für die Anode wird Kupfer angewendet. Diese hängt so lange frei im Bade, bis die niedergeschlagene Legierung die gewünschte Färbung erreicht hat. Um nun diese Färbung dem Niederschlag zu erhalten, und um zu verhindern, dass er dunkler, bezw. rother wird, muss die Wirkung der Kupferanode geschwächt, bezw. reguliert werden, und zwar geschieht dieses, indem man sie in irgendeiner Weise von dem Bade durch eine poröse Scheidewand trennt, z. B. indem man sie in eine poröse Zelle bringt, die man in das Bad eintaucht. Diese poröse Zelle muss natürlich mit Flüssigkeit gefüllt sein, welche die leitende Verbindung zwischen der Anode und Kathode herzustellen geeignet ist, so z. B. mit der Badflüssigkeit selbst oder mit Cyankupferlösung. Auf diese Weise kann man es erreichen, dass während der Schließung des Stromes nur so viel Kupfer infolge der Diffusion in Lösung geht, als nöthig ist, um das Bad dauernd möglichst gleichmäßig zu erhalten. Um dieses auch bezüglich des Aluminiums zu erreichen, ist die Ergänzung desselben durch Aluminiumsalz erforderlich. Man kann das Kupfer auch, anstatt vermittelst seiner Salze auf oben beschriebene Weise, mit Hilfe des elektrischen Stromes in die alkalisch gemachte Aluminiumlösung hineinbringen; in diesem Falle muss man dann aber noch Alkalien zusetzen. Handelt es sich um den galvanischen Niederschlag einer Verbindung von Silber oder Gold mit Aluminium, so versetzt man eine Aluminiumlösung, wie diese für Kupferlegierung hergestellt wurde, mit Cyansilber, bezw. Cyangold, und zwar auf 4 Th. Aluminiumsalz etwa 1 Th. Cyansilber oder 2 Th. Cyangold. Nach dem Aufkochen oder Erkalten der Lösung setzt man noch Cyanwasserstoff zu. Als Anode benutzt man die entsprechenden Metalle, Silber oder Gold, und ergänzt das Bad nach Maßgabe des ausgeschiedenen Metalles durch

Digitized by Google

Zusatz der betreffenden Salze. Für den galvanischen Niederschlag einer Verbindung von Zinn mit Aluminium wird eine wie für den Kupferniederschlag beschriebene neutrale Aluminiumlösung mit Hilfe des galvanischen Stromes mit Zinn gesättigt und eine Zinnanode benutzt. Handelt es sich um den Niederschlag einer Zinkaluminiumlegierung, so verfährt man in ganz analoger Weise.

Patentansprüche: 1. Herstellung eines galvanischen Niederschlages von Aluminiumlegierungen, dadurch gekennzeichnet, dass ein alkalisches Bad, welches organische, nicht flüchtige Säuren, als Weinsäure, Citronensäure enthält, durch Anwendung von metallischem Aluminium äußerst concentriert hergestellt, demselben das betreffende Metall, als Kupfer, Gold, Silber, Zinn, Zink, entweder mit Hilfe des elektrischen Stromes oder direct als Cyanverbindung einverleibt ist, und dass endlich dieses Bad eventuell durch Zusatz eines Alkalinitrates oder -phosphates leitungsfähiger gemacht wurde. 2. Bei dem nach Anspruch 1. gekennzeichneten Verfahren die Regulierung der Niederschlagsfärbung durch Trennung der aus dem Metall, welches in dem galvanischen Niederschlage neben Aluminium enthalten sein soll, bestehenden Anode von dem Bade durch eine poröse Scheidewand oder Zelle.

P. Marino[1]) will ein Bad anwenden, das Fluoride, Sulfide, Nitrate, Sulfate oder Acetate des Aluminiums enthält, denen Ammoniumchlorid, Alkalichlorid oder -cyanid oder eine Mischung davon zugesetzt ist. Oder zu der Aluminiumsalzlösung werden Traubensäure, Äpfelsäure oder Kaliumbitartrat, zusammen mit Kalk oder Ammoniak, gegeben. Die Beimischungen können auch aus Citronensäure, Magnesiumcitrat, Kalk, Ammoniak und Traubenzucker bestehen. Soll eine Legierung des Aluminiums mit einem anderen Metall erhalten werden, so macht man dieses zur Anode oder fügt eines seiner Salze oder Oxyde dem Bade zu. Das Aluminium kann auch auf einer Kathode aus dem Legierungsmetalle niedergeschlagen und die erhaltene com-

[1]) E. P. 14.445 vom 8. 10. 1888.

Digitized by Google

binierte Platte dann geschmolzen werden. Die Erneuerung des Bades geschieht durch Metalle oder Oxyde, die an die Anode gebracht werden, letztere in durchlöcherten Metalltrichtern. Metallene Gegenstände, die galvanostegisch überzogen werden sollen, behandelt man nach dem Reinigen, Waschen und Trocknen mit Quecksilbernitrat. Thierische und pflanzliche Gegenstände macht man auf bekannte Art leitend. Glas wird mit einem Kupferringe umgeben. Aluminium wird gewonnen durch Niederschlagen auf Kohle oder Koks oder auf ein Metall mit niedrigem Schmelzpunkte, das nachher ausgeschmolzen wird. Das für den Elektrolyten gebrauchte Aluminiumfluorid wird erhalten, indem man entwässerte Thonerde und wasserhaltiges Aluminiumsilicat so lange mit Kieselfluorwasserstoffsäure behandelt, bis das Siliciumfluorid zersetzt und hydratisiertes Aluminiumfluorid gebildet ist.

Die Firma Cristoffle[1]) hat s. Z. Kunstgegenstände ausgestellt, die mit einem sehr schönen elektrolytischen Aluminiumüberzug bedeckt gewesen sein sollen. Das Verfahren scheint geheim gehalten zu werden.

S. Wohle[2]) löst 2 *kg* Alaun in 3 *l* Wasser, fällt mit 2 *kg* Kaliumcarbonat unter Zusatz von 10 *g* Ammoniumcarbonat (oder Ammoniak), gelöst in 3 *l* Wasser, kocht den Niederschlag mit 4 *kg* Alaun und 2 *kg* Kaliumcyanid in 10 *l* Wasser $^1/_2$ Stde. lang, fügt noch einmal ebensoviel Wasser und Kaliumcyanid zu und kocht $^1/_4$ Stde. Die filtrierte Lösung gebe einen guten Aluminiumniederschlag, wenn mit einer durchlöcherten Aluminiumanode, die leicht zu heben und zu senken sei, zersetzt werde und das Bad 66° warm sei. Der graue Niederschlag, dessen Farbe durch gleichzeitige An-

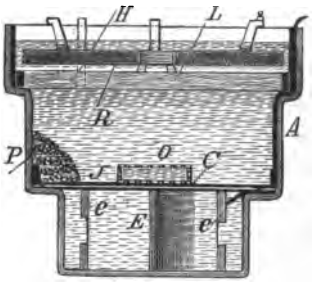
[1]) Lum. él. (1889) 34, 160. — [2]) E. P. 9257 vom 14. 6. 1890; B. P. 90.897 vom 14. 6. 1890; Elektrot. Z. (1891) 12, 33; Lum. él. (1891) 39, 33, 554.

Digitized by Google

hängung eines anderen Metalles an die Anode geändert werden kann, wird durch Eintauchen in Natronlauge glänzend.

G. H. Felt[1]) stellt in die untere Abtheilung eines mit zwei Einschnürungen versehenen cylindrischen Gefäßes *A* (Fig. 70) eine schaufelradartige Elektrode *E* aus Kupfer, auf der Kupferdrahtnetze *C* aufliegen. Die positive Elektrode *R*, die ganz oben angebracht ist, besteht aus einem Zinkringe, der Löcher zur Aufnahme von Quecksilber enthält. In mittlerer Höhe des Apparates ist ein Diaphragma *H* aus Pergamentpapier angebracht, das von einem Hickory-Ringe *L* getragen und von einer Röhre zur Ableitung der bei der Elektrolyse entstehenden Gase durchsetzt wird. Als Elektrolyt dient verdünnte Schwefelsäure, die mit etwas 1%iger Quecksilbernitratlösung versetzt ist. Letztere wird durch ein hineingestelltes durchlöchertes Gefäß *O* mit Quecksilber constant zusammengesetzt gehalten. Das Aluminiummineral *P*, z. B. reiner Thon, wird auf die Drahtnetze gebracht. Beim Kurzschluss des Elementes soll sich der Thon in Kieselsäure, die zu Boden fällt, und in Aluminium zerlegen, das sich auf den Drahtnetzen, aber nicht auf der eigentlichen Kathode ablagert. Dass unlösliche Silicate unter Abscheidung von Kieselsäure elektrochemisch zersetzt werden können, ist auch von Mayençon[2]) nachgewiesen worden. Dass aber aus schwefelsaurer Lösung Aluminium fallen soll, ist unglaublich. Auch die ganze Anordnung des Apparates ist für technische Zwecke sicher unbrauchbar.

Fig. 70.



[1]) E. P. 8933 vom 10. 6. 1890; Lum. él. (1891) 39, 554. — [2]) Vgl. Peters, Angewandte Elektrochemie, II[1], 157.

Digitized by Google

Die Zusätze von Alkalien zu den Bädern sollen direct schädlich sein, da das elektrolytisch abgeschiedene Blattaluminium oder Blattmagnesium in dem Augenblick, wo es sich abzuscheiden beginnt, von den in dem betreffenden Bade enthaltenen Alkalien aufgelöst wird. Rietz & Herold[1]) verwenden daher ein Bad, das folgendermaßen zusammengesetzt ist: Man nimmt 1 *kg* Salz- oder 600 *g* Schwefelsäure und verdünnt diese mit 500 *g* Wasser; dieser verdünnten Säure setzt man dann 800 *g* Wein- oder 600 *g* Citronen- oder 530 *g* Oxalsäure oder 1000 *g* Bernstein- oder Äpfelsäure zu. Diese Säuremischung wird nun zum Sieden erhitzt und darin 600 *g* Aluminiumhydroxyd aufgelöst. Nachdem es aufgelöst ist, trägt man in diese Aluminiumsalzlösung 800 *g* Stärkemehl oder Gummi ein und lässt es darin sich klar auflösen, alsdann kocht man das Ganze 6 Std. lang, bis das Stärkemehl oder der Gummi in Zucker übergegangen ist. Dieses Gemenge einer Stärkezucker- und Aluminiumlösung neutralisiert man nun mit einem Erdalkali, und zwar mit kohlensaurem oder Ätzbaryt, Kalk oder Strontian, wovon 1500 *g* genügen. Diese Erdalkalien bilden hierbei unlösliche Salze, von denen die klare und neutrale Aluminiumstärkezuckerlösung nach dem Setzen abgegossen wird. Diese Lösung verdünnt man mit soviel Wasser, dass 100 *l* Flüssigkeit daraus werden. Aus dieser neutralen und alkalifreien Aluminiumtraubenzuckerlösung gewinnt man das Aluminium, indem man eine unlösliche Anode aus Platin und eine Kathode aus beliebigem Metall nimmt und nun einen starken elektrischen Strom einwirken lässt. Das Aluminium scheidet sich hier schwammförmig aus, wird dann einem starken Druck ausgesetzt, geschmolzen und in Barren ausgegossen. Will man Aluminiumlegierungen erhalten, so nimmt man

[1]) D. P. 58.136 vom 13. 9. 1890.

Digitized by Google

irgendeine bekannte Gold-, Silber- oder Kupfercyanürlösung und mischt sie in jedem gewünschten Verhältnis mit der neutralen und alkalifreien Lösung von Aluminium oder Traubenzucker. Als Anode nimmt man stets das betreffende Metall, mit dem man das Aluminium legieren will, und es wird das Bad theilweise ersetzt, indem man theils concentrierte Cyanmetalllösung, theils Aluminiumtraubenzuckerlösung hinzusetzt. Zur Herstellung von elektrolytischen Legierungen des Aluminiums mit Kupfer verwendet man mit besonderem Vortheil die folgendermaßen zubereitete Lösung. Man löst 300 *g* Kupfervitriol in 1000 *g* Wasser und setzt dieser Lösung 50 *g* Wein- oder Citronensäure hinzu, worauf man das Ganze mit einem kohlensauren Alkali oder Ätzalkali neutralisiert. Diese cyanfreie Kupferlösung kann auch zur elektrolytischen Verkupferung von Zink und Eisen dienen; sie hat nicht allein den Vortheil der Billigkeit, sondern zeichnet sich auch dadurch aus, dass die darin verkupferten Metalle nicht austreten, d. h. keine schwarzen Cyanflecke erhalten.

Um Magnesium elektrolytisch abzuscheiden, verwendet man folgende Lösung: Man nimmt 1000 *g* Schwefel- oder Salzsäure, verdünnt sie mit 2000 *g* Wasser und setzt 1000 *g* Wein-, Citronen-, Bernstein- oder Äpfelsäure hinzu, darauf erhitzt man diese Säuremischung bis zum Sieden und löst darin soviel Magnesiumcarbonat, als sich auflösen lässt. Nachdem man dann noch 500 *g* Traubenzucker hinzugefügt hat, ist die Lösung gebrauchsfertig. Durch die Einwirkung des elektrischen Stromes lässt sich das Magnesium hieraus sehr leicht reducieren; man erhält es ebenfalls schwammförmig, und es wird dann auch durch Pressen verdichtet und schließlich eingeschmolzen. Legierungen des Magnesiums mit Gold, Silber oder Kupfer werden erzeugt, wie bei Aluminium. Man kann auch statt der Aluminium-, bezw. Magnesiumsalze metallisches Aluminium oder Magnesium

Digitized by Google

zu Legierungen mit Kupfer, Gold und Silber in der beschriebenen Weise verwenden.

Patentansprüche: 1. Ein Verfahren zur Herstellung von Aluminium oder Magnesium, beziehungsweise von Legierungen des Aluminiums oder Magnesiums auf elektrolytischem Wege, darin bestehend, dass man die Aluminium-, beziehungsweise Magnesiumverbindung (Aluminiumhydroxyd, Magnesiumcarbonat) nach ihrer Lösung mit einer organischen Säure versetzt, beziehungsweise die organische Säure selbst zur Lösung benutzt, darauf die Lösung mit Stärkemehl oder Gummi zu Zucker verkocht und die durch Erdalkalisalze neutralisierte Aluminiumzuckerverbindung elektrolytisch zersetzt. 2. Bei dem unter 1. geschützten Verfahren die Herstellung von Aluminium- und Magnesiumlegierungen mit Gold, Silber, Kupfer durch Mischung der alkalifreien Aluminium- oder Magnesiumlösung mit einer Gold-, Silber-, Kupfercyanürlösung und darauffolgende Ausscheidung der Legierung durch Elektricität unter Vermittlung von Anoden des betreffenden Legierungsmetalles. 3. Bei dem unter 1. geschützten Verfahren die Anwendung eines Kupferbades, bestehend aus Kupfervitriol und einer organischen Säure, zum Beispiel Wein- oder Citronensäure, das man mit einem Alkali neutralisiert und das in Verbindung mit metallischem Aluminium oder Magnesium, beziehungsweise mit deren Salzen zur Herstellung von Kupferlegierungen des Aluminiums, beziehungsweise des Magnesiums dient.

E. Placet und J. Bonnet[1]) fällen Aluminium, Chrom, Eisen, Magnesium, Molybdän, Wolfram, Uran und Zinn besonders aus den Sulfat- oder Chloridlösungen, die dicht gemacht sind durch Zugabe inactiver Salze, durch Druck oder andere geeignete Mittel. Als Salze werden genannt die Sulfate, Chloride, Phosphate, Chlorate, Nitrate, Borate, Fluoride, Acetate, Citrate, Oxalate, Cyanide und Sulfide der Alkalien, des Ammoniums, Calciums, Magnesiums, Mangans, Bariums, Strontiums und Aluminiums. Die Elektroden bestehen aus verschiedenen Materialien, oder sind verschieden groß, rauh oder nicht. Wenn zwei oder mehr Metalle in Lösung sind, kann das am meisten elektropositive oder

[1]) E. P. 19.344 vom 27. 11. 1890.

Digitized by Google

elektronegative zuerst abgeschieden werden dadurch, dass der Elektrolyt sauer oder alkalisch gemacht wird; durch geeignete Regulierung des Stromes kann auch eine Legierung erhalten werden. Wenn unlösliche Anoden und eine depolarisierende Flüssigkeit (wie Schwefelsäure, Salzsäure, Natrium- oder Calciumchlorid und alle Körper, die eine Affinität zum Sauerstoff haben) verwendet werden, sind die Elektroden durch eine poröse Zelle getrennt. Der Elektrolyt wird in Circulation erhalten. Das Verfahren soll auch zur Raffination des Eisens und zur Gewinnung von Metallen aus Erzen geeignet sein. Bei der Fällung obiger Metalle, sowie von Antimon, Kobalt, Nickel, Kupfer und Silber kann man[1]) als inactive Salze auch Bisulfate, Biphosphate, Biacetate etc. zum Elektrolyten setzen. Die Lösung kann alkalisch oder sauer oder auch alkoholhaltig sein.

Die Tacony Metal Company hatte unter Leitung von J. D. Darling 5000 *qm* Gusseisenwerk der öffentlichen Gebäude Philadelphias mit Aluminium zu überziehen. Die größten Stücke waren 8 *m* lange Säulen von 1 *m* Durchmesser. Nach J. W. Richards[2]) wurden sie 24 Stunden in starker Sodalösung gekocht, gut gewaschen, 24 Stunden in verdünnte Schwefelsäure gebracht, gebürstet, gewaschen, 40 Stunden in einem cyankalischen Kupferbade mit 1000 *A.* und 6 *V.* behandelt, dann 72 Stunden in einem gewöhnlichen Bade mit 4000 *A.* und 2,5 *V.* weiter verkupfert, bis 4,5 *kg* Kupfer auf 1 *qm* vorhanden waren, 72 Stunden in einem Aluminiumbade einem Strom von 2000 *A.* und 8 *V.* ausgesetzt (D_{qm} = 86 *A.*), bis 800 *g* Aluminium auf 1 *qm* niedergeschlagen waren, unter Verwendung von 125 *cm* langen, 30 *cm* breiten,

---

[1]) E. P. 22.854 vom 17. 7. 1891; F. P. 214.940 vom 17. 7. 1891. — [2]) R. 317; Iron Age vom 25. 2. und 2. 6. 1892.

Digitized by Google

2 *cm* dicken und je 16 *kg* schweren Aluminiumanoden, und schließlich gut gewaschen[1]).

W. Frishmuth[2]) will aus Thon Aluminiumoxyd abscheiden, dieses lösen und aus der Lösung das Metall auf Messingplatten elektrolytisch niederschlagen. Auch eine Aluminiumnickellegierung will er[3]) aus der ammoniakalischen Lösung (wahrscheinlich der Sulfate) erhalten haben.

Einen guten glänzenden Aluminiumüberzug soll man in einem Bade bekommen, das Ammoniakalaun, Ammoniumcarbonat, Potasche und Kaliumcyanid enthält.[4])

Räder und Gestelle von Fahrrädern stellen W. R. und J. Ridings und N. Burns[5]) so her, dass sie auf einem schmelzbaren Kern, z. B. von Blei oder Wachs, Aluminium oder ein anderes Leichtmetall elektrolytisch niederschlagen und dann den Kern ausschmelzen. Die Formen können verstärkt werden[6]).

Eine goldähnliche Aluminium-Platinlegierung soll man[7]) aus dem Gemische der Lösungen von Natriumaluminat und Platincyanid in überschüssigem Kaliumcyanid erhalten. Die Anode besteht aus Kohle oder Platin. Letzteres macht nur einen sehr kleinen Theil der Legierung aus.

A. H. Harris[8]) fällt Aluminiumnitratlösung mit Ammoniak, erhitzt mit der 30—40-fachen Menge Natriumbisulfitlösung 1 Stunde lang, zieht nach dem Abkühlen und Absetzen die klare Flüssigkeit ab und versetzt den Rückstand mit Ammoniak, bis rothes Lakmuspapier blau wird. Die Lösung wird mit Kaliumcyanid (70 – 100 *g* auf 150—200 *l*) versetzt und als galvanisches Bad gebraucht.

---

[1]) Vgl. a. Stahl u. Eisen 1892, Nr. 7 u. 14; J. Frankl. Inst. (1896), 141, 363; Lum. él. (1892) 46, 485. — [2]) El. Age; Wagn. Jahr. (1892) 38, 211. — [3]) R. 311. — [4]) Sc. Am.; Elektrot. Z. (1892) 13, 235. — [5]) E. P. 1715 vom 25. 1. 1893. — [6]) E. P. 7064 vom 9. 4. 1894. — [7]) Lightning 29. 3. 1894; El. World (1894) 23, 546. — [8]) E. P. 4325 vom 1. 3. 1894.

Digitized by Google

A. F. B. Gomess[1]) nimmt ein Bad, das Aluminiumtartrat oder Aluminiumalkalitartrat, Alkalichlorid und unter Umständen noch Alkalijodid oder -bromid enthält. Beispielsweise werden verwendet auf 100 Th. Wasser 10 Th. Aluminiumtartrat und $^1/_2$ Th. Ammoniumchlorid; oder auf 160 Th. Wasser 10 Th. Aluminiumammoniumtartrat und 1 Th. Ammoniumchlorid. Werden Legierungen gewünscht, so wird dem Bade das Tartrat oder Chlorid eines anderen Metalls zugesetzt. Die aus Kohle, Platin, Aluminium etc. bestehende Anode steht[2]) in einem porösen Gefäß und ist von unreinem, stetig zu erneuerndem Aluminiumhydroxyd umgeben, das aus Bauxit durch Schmelzen mit Soda, Lösen, Abfiltrieren des Eisens und Einleiten von Kohlensäure erhalten worden ist. Statt des Tartrats können auch analoge Salze oder andere Verbindungen, die zwei Carboxylgruppen enthalten, gebraucht werden, z. B. Salze der Oxalsäure, Bernsteinsäure, Äpfelsäure und Phthalsäure. Das Bad dient[3]) zum Überziehen von Bogenlichtkohlen mit Aluminium oder einer Aluminiumlegierung, z. B. mit Zinn. Die negativen Kohlen werden vorher mit einem Kupferüberzuge, die positiven mit einem Kupfer- und Magnesium- oder Magnesiumlegierungs-[4]) Überzuge versehen.

P. Marino[5]) löst 1500 *g* Aluminiumhydroxyd in einer Mineralsäure, fügt eine organische Säure, einen Zucker oder primären Alkohol zu, rührt mit Salpetersäure oder Flusssäure oder ähnlichem bis zur Coagulation (?), löst wieder in Soda oder Potasche, fügt etwa 375 *g* Kaliumcyanid und etwas Wasser zu, kocht 15—20 Minuten und versetzt nach dem Erkalten noch mit 15 *g* Kalk oder Baryt. Soll eine Aluminiumlegierung niedergeschlagen werden, so fügt man

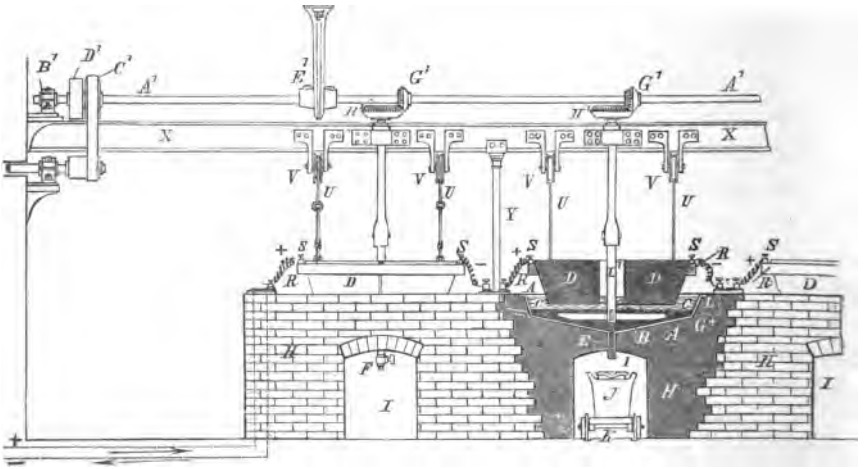
[1]) E. P. 7205 vom 11. 4. 1894. — [2]) E. P. 14.327 vom 25. 7. 1894. — [3]) E. P. 19.668 vom 16. 10. 1894. — [4]) Vgl. beim Magnesium. — [5]) E. P. 20.354 vom 24. 10. 1894; vgl. S. 225.

Digitized by Google

beispielsweise Zinnchloridlösung zu dem coagulierten Producte vor dem Wiederauflösen oder Nickeloxyd nach dem Lösen. Man arbeitet bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 40—80° mit $E = 10$ *V.* und $J = 100$ *A.* Die Anode besteht aus dem Metall, das die Base der Elektrolyt-Salze ist.

Bei dem Verfahren von A. Roger[1]) dienen als Elektrolyt basische Lösungen von Aluminiumverbindungen. Als Rohmaterial kann zweckmäßig Bauxit ange-

Fig. 71.



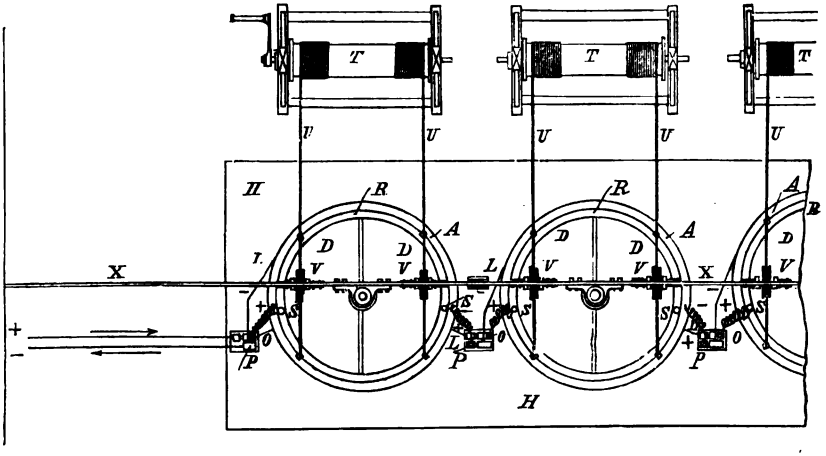
wendet werden, den man mit Soda zusammenschmilzt. Man laugt die Schmelze aus und zersetzt die Flüssigkeit in folgendem Apparate (Fig. 71 Aufriss, zum Theil im Schnitt, Fig. 72 Grundriss). Auf dem gemauerten Herd *H* sind mehrere Bottiche *A* aus dichtem Hartgummi aufgestellt. Die unten konischen Gefäße *A* haben an der tiefsten Stelle ein Rohr *E* mit Ablasshahn *F*; in die Bottiche wird Quecksilber *C* bis zu einem gewissen Niveau gegossen und auf dieses die basische

[1]) D. P. 83.109 vom 20. 3. 1895; E. P. 6431 vom 28. 3. 1895.

Digitized by Google

zu zersetzende Flüssigkeit gegeben. Das Quecksilber bildet die Kathode. Die Leitung L tritt an den Stellen G durch die Gummigefäße A in das Quecksilber ein durch Platinrohre, die innen kugelförmige Enden haben. Als Anode dient der konische Körper D, der, mühlsteinartig geformt, in die Flüssigkeit C taucht und aus stromleitender, Aluminiumsalze enthaltender Kohle besteht. Diese Kohle wird in der Weise dargestellt, dass man gepulverten Bauxit mit Theer

Fig. 72.



mischt und aus der plastischen Masse die Körper D formt, trocknet und wie galvanische Kohle im Ofen brennt. Diesen Anoden D wird der Strom durch einen umgelegten Metallring R zugeführt. Sie sind an vier Seilen U aufgehängt, die über die Rollen V laufen und auf den Windetrommeln T aufgewickelt sind, so dass die Kohlenkörper D nach Erfordernis gehoben und gesenkt werden können. Durch die concentrischen Löcher von D gehen die Spindeln der Rührflügel I^1, welche in das Quecksilber tauchen und durch die konischen Räder H^1 G^1 und die Welle A^1 angetrieben

Digitized by Google

werden. Bei der Elektrolyse entsteht neben Aluminiumamalgam Alkalialuminat, welches das Bad wieder regeneriert. Ist das Quecksilber hinreichend mit Aluminium gesättigt, so lässt man es durch die Hähne F in untergeschobene, auf Schienenwagen K stehende eiserne Gefäße fließen. Einen Theil des Aluminiumgehaltes erhält man direct, indem man das Quecksilber durch waschlederne Beutel presst, worin das Aluminium zurückbleibt, während das abgepresste Quecksilber durch Destillation in eisernen Retorten vom zurückbleibenden Aluminium vollends getrennt wird.

Patentanspruch: Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Aluminium unter Benutzung von metallischem Quecksilber als Kathode, gekennzeichnet durch die Anwendung von Alkalialuminatlösung als Elektrolyt.

Ganz skeptisch zu dem Verfahren verhält sich W. Borchers[1]).

Zum Raffinieren des Aluminiums ist nach J. W. Richards[2]) eine starke Aluminiumchloridlösung, die 10% Natriumacetat enthält, brauchbar. $E = 0{,}9$ *V.*, $D_{K,\ qm} = 290$ *A.*

Basset[3]) beschreibt ein Verfahren zur Gewinnung von Aluminium durch Hydroelektrolyse des wasserhaltigen Chlorids. In die mittlere Kammer eines mit zwei porösen Zwischenwänden versehenen Gefäßes bringt man eine dünne Zinkkathode und eine Aluminiumchloridlösung, die zur Begünstigung der Abscheidung und zur Verhütung der Oxydation des Aluminiums mit ungefähr dem halben Volumen 50-grädigen Alkohols versetzt ist. In die beiden seitlichen Kammern kommen zwei auf Quantität geschaltete dicke Zinkanoden und Calciumchloridlösung. Zur Zerstörung des sich bildenden Zinkchlorids gibt man gelöschten Kalk zu. Es wird mit 1 bis 2 V. und 3 bis 5 A. gearbeitet.

[1]) Z. Elektroch. (1895) 2, 356. — [2]) J. Frankl. Inst. (1896) **141**, 363. — [3]) F. P. 256.836 vom 1. 6. 1896.

Digitized by Google

Einen schön metallisch glänzenden Überzug, der mehr haftet und zusammenhängender ist als gewöhnlich, will P. Marino[1]) durch Verwendung folgender Elektrolyte erhalten. I. Soll nur ein Metall niedergeschlagen werden, so mischt man *a*) zwei verschiedene Salze desselben Metalls in äquivalenten Mengen. Oder *b*) zu der Lösung des Metallsalzes wird weniger als 1 Äquivalent Erdalkali- oder Bleisalz in Lösung gesetzt und die Flüssigkeit vom Niederschlag abfiltriert. Oder *c*) man behandelt jedes der Salze *a*) nach *b*) und mischt dann die Lösungen. II. Eine Legierung wird erhalten *a*) nach der vorhergehenden Methode *c*). Oder *b*) durch Behandlung der nach I. *b*) erhaltenen Lösung eines der Metalle mit löslichen Anoden aus dem andern Metall oder den andern Metallen. Zu den genannten Bädern kann ein Sechstel Äquivalent des in Lösung befindlichen Metalls an Alkalisalz und einer organischen Säure oder Borsäure gesetzt werden. Die Erdalkali- oder Bleisalzlösung kann auch ein volles Äquivalent betragen. Das Verfahren ist ferner anwendbar zum Niederschlagen von Magnesium und Chrom, sowie zur Gewinnung von Mangan und Kupfer.

H. N. Warren[2]) will aus weinsäurehaltiger ammoniakalischer Aluminiumlösung das Metall mit 9 *A.* und 12 *V.* auf einer Kathode aus Messing niederschlagen können.

C. G. Collins[3]) bringt die Aluminiumsalzlösung in den Anodenraum, während der Kathodenraum Potasche, Aluminiumphosphat, Ammoniak und ein Argolderivat enthält. Dieses scheint also Wunder thun zu sollen.

Ein Aluminiumbad will Q. Marino[4]) unter Verwendung von Glycerin an Stelle von Wasser herstellen.

Aluminiumamalgam erhält man nach Krouchkoll[5]),

[1]) E. P. 27.776 vom 5. 12. 1896; A. P. 607.646. — [2]) Chem. N. (1897) 73, 122. — [3]) A. P. 577.186 vom 16. 2. 1897. — [4]) D. P. 104.111 vom 22. 9. 1898; Näheres S. 42. — [5]) J. Phys. (1884) 3, 139.

Digitized by Google

wenn man Aluminium als Kathode in Quecksilber taucht, das mit angesäuertem Wasser bedeckt ist.

Zur Darstellung von Aluminiumamalgam im kleinen taucht V. Biernacki[1]) das mit einem Pole einer Stromquelle verbundene Aluminium in Quecksilber, das mit dem andern Pole verbunden ist. Die dabei entstehenden Funken erwärmen das Aluminium und bringen es zur Amalgamierung.

f) Überziehen von Aluminium mit andern Metallen.

Aluminium lässt sich[2]) nicht mit Kupfer, Silber u. s. w. überziehen, da sich höchstens ein körniger Niederschlag bildet, und das Aluminium sich in den schwefelsauren und ähnlichen Salzen löst; Wasserstoffentwicklung stört weiter. Alle diese Übelstände sollen nicht auftreten, wenn man salpetersaures Kupfer und freie Salpetersäure nimmt. Ein Eisenbad wird[3]) erhalten durch Auflösen von 600 *g* $FeSO_4$ in 5 *l* Wasser, Zusatz von 2400 *g* Na_2CO_3 in 5 *l* und Auflösung des gefällten kohlensauren Eisens in der gerade genügenden Menge Schwefelsäure. Die Lösung wird dann auf 20 *l* verdünnt.

Zum Vergolden des Aluminiums decapieren Gebr. Vienne[4]) erst mit Salpetersäure, erhitzen auf 70—80° bis zum vollständigen Weißwerden und bringen nach der gewöhnlichen weiteren Vorbereitung erst in ein Silberbad mit 20 *g* Silber und 60 *g* Kaliumcyanid auf 1 *l* Wasser bei gewöhnlicher Temperatur und dann in folgendes Goldbad bei 20—35° : 7 *g* Gold, 49 *g* Natriumsulfit, 161 *g* Kaliumcyanid, 161 *g* Natriumphosphat und 1 *kg* Wasser.

Nach anderer Vorschrift[5]) kommt das Aluminium, ehe

[1]) Wied. Ann. (1896) 59, 664. — [2]) Elektrot. (1890) 9, 263. — [3]) J. appl. él. — [4]) F. P. 215.893 vom 3. 9. 1891; Lum. él. (1892) 44, 507; 45, 584. — [5]) J. appl. él. 1892, 197.

Digitized by Google

es in einem der gewöhnlichem Bäder vergoldet oder versilbert wird, in Natronlauge, bei beginnender Wasserstoffentwicklung in 36-grädige Salpetersäure und wird dann in Kupfersulfatlösung, die mit Salpetersäure versetzt ist, mit 4 *V.* verkupfert.

Nach G. Wegner[1]) werden die Aluminiumgegenstände zunächst von allen Fetttheilen befreit und dann nach vorhergegangenem Abspülen in reinem Wasser 1 bis 2 Min. lang in ein unter Siedehitze stehendes cyansilber- und cyanquecksilberhaltiges Bad eingetaucht. Bei diesem Vorgang schlägt sich auf dem Aluminium amalgamiertes Silber nieder und bedeckt es mit einem dünnen festanhaftenden Überzug. Hierauf legt man das amalgamierte Aluminium in ein zweites Bad, in dem Chlorzink und schwefelsaures Natron aufgelöst sind, verbindet Anode und Kathode in gebräuchlicher Weise mit einer galvanischen Batterie von geringer Spannung und lässt letztere so lange geschlossen, bis sich auf dem Aluminium, beziehungsweise dem Amalgam ein Zinküberzug von gewünschter Stärke gebildet hat. Nach dieser zweiten Behandlung ist das Aluminium genügend vorbereitet, um in bekannter Weise, wie dies mit anderen Metallen geschieht, verkupfert, versilbert, vergoldet u. s. w. werden zu können, wobei, durch Verwendung legierter Metalle, jede gewünschte Färbung des Aluminiums möglich ist. Alle vorher angestellten Versuche zur directen Galvanisierung von Aluminium haben stets negative Resultate geliefert, weil die zur Anwendung gelangten jod-, silber- oder cyankalihaltigen Bäder, die beim Galvanisieren anderer Metalle gebräuchlich sind, das Aluminium chemisch angriffen; durch den Zinküberzug wird das Aluminium den zerstörenden Einwirkungen

---

[1]) D. P. 65.839 vom 17. 4. 1892; E. P. 7909 vom 27. 4. 1892; F. P. 221.096 vom 22. 4. 1892; vgl. Z. Elektrot. (1892) 13, 428.

Digitized by Google

der Säuren entzogen und kann wie jedes andere Metall dem Galvanisierungsprocess unterworfen werden.

Patentanspruch: Herstellung galvanischer Überzüge auf Aluminium in der Weise, dass das Aluminium durch Eintauchen in ein unter Siedehitze stehendes cyansilber- und cyanquecksilberhaltiges Bad amalgamiert, sodann in einem zweiten, Chlorzink und schwefelsaures Natron enthaltenden Bade galvanisch mit einem Zinküberzuge versehen und darauf galvanisch mit einem anderen Metalle oder einer Legierung überzogen wird.

Man kann also die gebräuchlichen galvanischen Bäder zum Niederschlag von Metallen auf Aluminium benutzen, wenn man vor dem Einbringen in diese Bäder das Aluminium mit, wenn auch dünnen, so doch festhaftenden Überzügen von Metallen versieht, die von den Badflüssigkeiten nicht angegriffen werden. Die Deutsch-Österreichischen Mannesmannröhren-Werke[1]) erreichen dies auf folgenden zwei Wegen: I. Man suspendiert Metallverbindungen, die im Reductionsfeuer oder beim Erhitzen unter Luftabschluss bei wenigstens 500° zum reinen Metall sich reducieren, in Flüssigkeiten, die weder Aluminium noch die in ihnen suspendierten Metallverbindungen in der Kälte oder Wärme angreifen, sich aber durch Aufstreichen, Aufgießen oder Eintauchen leicht gleichmäßig in dünner Schicht über die gesammte Oberfläche von Aluminiumgegenständen vertheilen lassen und im Reductionsfeuer oder bei Erhitzung unter Luftabschluss verdampfen, ohne einen störenden Rückstand zu hinterlassen, überzieht Aluminiumgegenstände von reinmetallischer Oberfläche mit derartig beschaffenen, geeignete Metallverbindungen enthaltenden Flüssigkeiten, lässt auftrocknen und reduciert in der Reductionsflamme oder durch Erhitzen unter Luftabschluss. II. Man wählt zum Ansieden Metalllösungen, die an und für sich zwar Aluminium lösen,

[1]) D. P. 71.384 vom 16. 8. 1892.

Digitized by Google

die aber in Berührung mit Aluminium unter den chemischen und physikalischen Bedingungen des Ansiedeprocesses das in ihnen enthaltene Metall auf dem Aluminium niederschlagen und ihre aluminiumlösende Eigenschaft hierbei nur insoweit bethätigen, als sie dem Aluminium die zum Gelingen des Ansiedeprocesses erforderliche reinmetallische Oberfläche geben, beziehungsweise bewahren. Zu I. Die in der einen oder anderen angegebenen Weise gereinigten und getrockneten Gegenstände können nach Methode I. z. B. in folgender Weise mit einem dünnen Metallüberzug versehen werden: *a*) Man löst 100 Th. reines Gold in Königswasser, fügt 1 bis 3 Th. Uranoxyd bei, dampft ein und mischt von dem verbleibendem Rückstand 1 bis 3 Th. mit 1 Th. Schwefel, 1 bis 3 Th. Damarharz, 3 bis 6 Th. Terpentin in der Wärme, rührt sorgfältig um, streicht die erkaltete, rothbraune Flüssigkeit mit dem Pinsel auf den gut gereinigten trockenen Aluminiumgegenstand auf und bringt diesen in die Reductionsflamme oder besser in eine auf 450 bis 500° erhitzte Muffel, in der die in dem Überzuge enthaltenen Schwefel-, Terpentin- und Damarharzmengen ohne Rückstand verbrennen, während metallisches Gold zu einem den Aluminiumgegenstand überziehenden festhaftenden Überzug reduciert wird. An Stelle des Rückstandes, den man aus der mit Uranoxyd versetzten Lösung von Gold in Königswasser gewinnt, kann man auch den Rückstand treten lassen, den eine mit entsprechenden Mengen Uranoxyd versetzte Lösung von salpetersaurem Silber beim Eindampfen hinterlässt, um auf sonst gleichem Wege einen Silberüberzug der Aluminiumgegenstände zu erzielen. *b*) Man bestreicht die Aluminiumgegenstände mit einer Masse von der Consistenz streichfertiger Ölfarbe, welche Masse man durch Verreiben von 14 bis 22 Th. borsaurem Blei und 1 bis 5 Th. Kupferoxyd mit der erforderlichen Menge Terpentinöl gewonnen hat. Sowie der Auf-

Digitized by Google

strich getrocknet ist, bringt man den Gegenstand in die Reductionsflamme oder besser in eine auf ungefähr 450 bis 500° erhitzte Muffel. Nach wenigen Minuten ist der Anstrich verschwunden und der Aluminiumgegenstand mit einer dünnen Bleikupferschicht überzogen. *c*) Man stellt aus 17 bis 24 Th. salpetersaurem Silber, 4 bis 9 Th. destilliertem Wasser und 8 bis 15 Th. Alkohol eine Lösung Nr. 1, aus 40 bis 53 Th. Alkohol, 2 bis 5 Th. Citronensäure, 4 bis 6 Th. Chlorcalcium oder Chlorstrontium und 22 bis 27 Th. Rohcollodium eine Lösung Nr. 2 her, gießt Lösung Nr. 2 in Nr. 1 unter Lichtabschluss ein und benutzt die nach gehörigem Schütteln gewonnene Emulsion, um darin die zu galvanisierenden Gegenstände einzutauchen oder mit der Lösung die Gegenstände zu überstreichen oder zu übergießen. Nachdem der Überzug getrocknet, bringt man die Gegenstände in die Reductionsflamme oder besser in eine auf 450 bis 500° erhitzte Muffel, woselbst das Collodium verbrannt, und das salpetersaure Silber zu metallischem Silber reduciert wird, welch letzteres als feiner weißer Überzug auf den Aluminiumgegenständen haftet. Zu II. Die nach Methode II. mit Überzügen zu versehenden Aluminiumgegenstände werden nach dem Reinigen nicht getrocknet, sondern direct in einen der nachstehend genannten Sude gebracht. *a*) Man löst Zinkspäne oder Zinkstaub in einer kochenden Lösung von Ätznatron, filtriert nach dem Erkalten, verdünnt das Filtrat mit 5 bis 12 Th. Wasser, bringt es zum Kochen und trägt den gut gereinigten Aluminiumgegenstand in diese kochende Lösung von Zinkoxydnatron ein, worin er schnell einen festhaftenden Überzug von Zink erhält. *b*) Man löst 1 Th. Kupfer- oder Eisenchlorid in 8 bis 12 Th. Wasser und bringt den zu bearbeitenden Gegenstand in die auf ungefähr 80° erhitzte Lösung. Hierin überzieht er sich rasch mit einer Schicht von Kupfer, beziehungsweise Eisen. Ein

Digitized by Google

2 Th. nicht übersteigender Zusatz von Chlorkalium zu der Lösung kann angewendet werden, ist aber zum Gelingen nicht unbedingt erforderlich. *c*) Man versetzt eine concentrierte Lösung von Kupfervitriol in Wasser mit $^1/_2$ bis 2% chlorsaurem Kali und wendet zum Ansieden diese Lösung mit der gleichen bis doppelten Menge Wasser verdünnt an. Sie ergibt einen Niederschlag von Kupfer auf dem Aluminium. Der Kupfervitriol kann, aber nicht mit besonderem Vortheil, durch Eisenvitriol ersetzt werden, um einen Eisenniederschlag zu erhalten. Die eben erwähnte Kupfervitriollösung ergibt unter Benutzung des elektrischen Stroms stärkere Niederschläge. *d*) In der Mitte zwischen den Methoden I. und II. steht nachstehende. Man überzieht den gut gereinigten trockenen oder nassen Aluminiumgegenstand mit einer kalten wässrigen Lösung von Eisenchlorid, lässt diese je nach ihrer Concentration 1 bis 5 Minuten einwirken, spült gut in Wasser ab und trocknet in mäßiger Wärme. Der Aluminiumgegenstand ist dann mit einer dünnen Schicht von Eisen überzogen. III. Nachdem die Aluminiumgegenstände nach einer der unter I. und II. genannten Methoden mit einer schützenden und leitenden Metalloberfläche versehen worden sind, werden sie, wenn man nicht direct in den gebräuchlichen Bädern die gewünschten galvanischen Metallüberzüge nunmehr auf den Aluminiumgegenständen herstellen will, vorerst noch mit einem Überzuge in einem der folgenden Bäder versehen. *a*) 15 bis 25 Th. Zinkvitriol, 800 bis 1200 Th. Wasser, 8 bis 16 Th. Schwefelsäure. *b*) Eine Lösung von Zinkvitriol in Wasser wird so lange mit Ätznatron versetzt, bis der anfangs entstandene Niederschlag sich wieder gelöst hat. *c*) Eine concentrierte Lösung von Kupfervitriol in Wasser wird mit Schwefelsäure angesäuert. *d*) 15 bis 25 Th. Chlorsilber, 400 bis 600 Th. Weinstein, 400 bis 600 Th. Kochsalz, 1000 bis 1200 Th.

Digitized by Google

Wasser. *e*) 80 bis 130 Th. schwefelsaures Natron, 80 bis 120 Th. Wasser, 5 bis 8 Th. salpetersaures Silber.

Patentanspruch: Herstellung von Metallüberzügen auf Aluminium dadurch, dass der gut gereinigte Aluminiumgegenstand durch Anwendung einer Zinkoxydnatronlösung mit Zink oder durch Anwendung einer mit chlorsaurem Kali versetzten Lösung von Kupfervitriol oder Eisenvitriol in Wasser mit Kupfer oder Eisen oder durch Anwendung einer Lösung von Kupferchlorid oder Eisenchlorid in Wasser mit Kupfer oder Eisen oder durch Auftragen einer Mischung von borsaurem Blei und Kupferoxyd und darauffolgendes Einbrennen mit Bleikupfer oder durch Auftragen einer Lösung von Uranoxyd, Goldchlorid oder Silbernitrat in mit Schwefel und Damarharz versetztem Terpentin und nachfolgendes Einbrennen mit Gold oder Silber oder durch Anwendung einer Lösung von salpetersaurem Silber in Wasser und Alkohol, die in eine Lösung von Alkohol, Citronensäure, Rohcollodium und Chlorcalcium oder Chlorstrontium eingetragen wurde und darauffolgendes Einbrennen mit einer Schicht von Silber überzogen wird, dass weiterhin, wenn erforderlich, die auf diese Weise erzeugten Metallüberzüge in dazu geeigneten cyankaliumfreien Bädern verstärkt und schließlich der Aluminiumgegenstand in einem beliebigen der bekannten gebräuchlichen galvanischen Bäder mit dem gewünschten Metallüberzug versehen wird.

Zur Vorbereitung von Aluminium oder dessen Legierungen für die Herstellung galvanischer Überzüge beizen G. Wegner und P. Gührs[1]) den zu galvanisierenden Gegenstand in einem Bade, das aus in Essig gelöstem essigsauren Kupferoxyd, Eisenoxyd, Schwefel und Chlorammonium besteht. Nach dem Herausheben aus diesem Bade wird er mit einer weichen Messingbürste bearbeitet, infolge dessen sich eine Metallschicht bildet, die die Poren ausfüllt und die Flächen ausgleicht.

Patentanspruch: Ein Verfahren zur Vorbereitung von Aluminium oder dessen Legierungen für die Herstellung galvanischer Überzüge, darin bestehend, dass der zu überziehende Gegenstand in einem Bade bearbeitet wird, das aus in Essig gelöstem essigsaurem Kupferoxyd, Eisenoxyd, Schwefel und Chlorammonium besteht.

[1]) D. P. 70.268 vom 16. 12. 1892; E. P. 24.061 vom 30. 12. 1892; F. P. 226.619 vom 2. 12. 1892; A. P. 496.176.

Digitized by Google

Einen von Aluminium freien Metallniederschlag erhalten Goll und Vatcky[1]) auf Aluminium, Zinn etc., indem sie die betr. Metalllegierung in Salpetersäure lösen, durch Alkali fällen, in Alkalibitartrat lösen und mit Kaliumcyanid versetzen. Bei geeigneter Concentration und Temperatur der Elektrolyten schlagen niedrige Stromdichten das fremde Metall festhaftend nieder, während Thonerdehydrat ausfällt.

Verschiedene Schutzüberzüge aus edlen und unedlen Metallen bringt Lehners[2]) auf dem Aluminium an, ehe er es in galvanische Bäder taucht.

Auch M. Dennstedt[3]) stellt vor dem Überziehen von Aluminium mit anderen Metallen erst einen vorbereitenden Überzug in sehr geringer Stärke her, der die Oberfläche des Aluminiums gleichmäßig macht und zugleich festhaftet. Auf diesen ersten Überzug kann dann in bekannter Weise ein weiterer Metallniederschlag auf elektrolytischem Wege oder sonstwie aufgetragen werden. Folgendes Verfahren zur Herstellung dieses vorbereitenden Überzuges hat sich als zweckmäßig bewährt. Aluminium fällt ein Metall, das es nach der Spannungsreihe fällen müsste, im allgemeinen nicht aus der betreffenden Salzlösung, auch wenn es auf das sorgfältigste nach den gewöhnlichen Methoden gereinigt ist. Ebenso gelingt die Legierung mit Quecksilber beim Eintauchen auch in erhitztes Quecksilber nur unvollkommen. Dagegen tritt, wie Erf. beobachtet hat, die Fällung und Legierung sofort ein, wenn Aluminium beim Eintauchen in eine Salzlösung oder in Quecksilber mit einer dünnen Schicht einer das Aluminium angreifenden Flüssigkeit bedeckt ist. Auf dieser Beobachtung fußend, taucht Erfinder das vorher

[1]) F. P. 227.976 vom 16. 2. 1893. — [2]) F. P. 228.619 vom 14. 3. 1893. — [3]) D. P. 72.773 vom 23. 3. 1893; vgl. dazu F. Neesen, Elektrot. Z. (1894) 15, 87.

Digitized by Google

gereinigte Aluminium in eine angreifende Flüssigkeit, z. B. Kalilauge[1]), so lange, bis eine lebhafte Gasentwicklung beobachtet wird. Nachdem das Blech aus dieser Flüssigkeit herausgenommen ist, wird es abgeschwenkt, damit nur noch eine dünne Flüssigkeitshaut auf ihm bleibt und alle anhaftenden Gastheile abgeschleudert werden. Das noch feuchte Blech, in eine Salzlösung getaucht, fällt sofort das Metall, das fest anhaftend das Blech überzieht. Wenn nun auf den ersten Überzug ein weiterer Überzug, z. B. ein Kupferüberzug, niedergeschlagen werden soll, so kann es vorkommen, dass einzelne Stellen des Bleches das Kupfer nicht annehmen, weil an diesen Stellen sich der erste vorbereitende Überzug nicht hinreichend ausgebildet hatte. Ist dies der Fall, so wird das Blech aus dem Galvanisierungsbad herausgenommen, abgewaschen, dann wieder in Kalilauge getaucht, bis erneute Gasentwickelung auftritt, wieder abgeschwenkt und in die Metallsalzlösung eingetaucht. Die Gasentwickelung tritt hauptsächlich an den noch nicht vom Kupfer bedeckten Stellen auf; hier schlägt sich in der Metallsalzlösung jedenfalls Metall nieder. Gleichzeitig bedeckt sich auch das Kupfer mit dem Metall, so dass sich eine gleichförmige Oberfläche ausbildet. Setzt man nun den Galvanisierungsprocess fort, so ergeben sich keine weiteren Fehler. Bei manchen Aluminiumblechen wirkt das genannte Verfahren nicht ganz zufriedenstellend, da der stärkere Überzug, auch wenn er sich sonst schön ausbildet, leicht abblättert. Man erkennt solche Bleche daran, dass, wenn das Blech nochmals in Kalilauge getaucht wird, nachdem der vorbereitende Überzug gebildet ist, Blasen in dem vorhandenen Überzug entstehen; die Kalilauge dringt durch letzteren, und der sich dann bei der Einwirkung des Kalis auf das Aluminium ent-

[1]) Vgl. S. 238 und 239. Rühren jene Angaben schon von Dennstedt her? Oder beanspruchen sie die Priorität?

Digitized by Google

wickelnde Wasserstoff hebt den Niederschlag empor. Bei solchen Blechen muss die oberflächliche Schicht verändert werden, um den ersten Metallüberzug dicht und fest annehmen zu können. Hierzu ist eine Amalgamierung geeignet, die ganz entsprechend dem Grundgedanken des vorher angegebenen Verfahrens folgendermaßen vorgenommen wird. Das in Kalilauge bis zur lebhaften Gasentwickelung getauchte Aluminium wird abgeschwenkt und in noch feuchtem Zustande ganz kurze Zeit in Quecksilber getaucht. Würde es länger, etwa mehr wie 5 Secunden, eingetaucht, so würde zu viel Quecksilber aufgenommen. Das Blech amalgamiert sich; es wird abgewaschen, von neuem in Kalilauge getaucht, abgeschwenkt und mit der dünnen, übrigbleibenden Kalilaugeschicht in die Metallsalzlösung eingesetzt oder damit übergossen. Das Metall schlägt sich dann immer als dichter und fester Überzug nieder. Bemerkenswert ist, dass das einmal so mit Quecksilber behandelte Aluminium dauernd in der gewünschten Weise verändert wird, so dass es auch, wenn der galvanische oder sonstwie gebildete Überzug mehrmals durch Salpetersäure weggenommen wird, immer wieder bei der Behandlung mit Kali den dichten und festen Überzug annimmt, ohne wieder amalgamiert werden zu müssen. Für die weitere Behandlung ist noch erwähnenswert, dass das amalgamierte Blech allein nicht imstande ist, galvanische Überzüge anzunehmen. Taucht man z. B. ein solches Blech in Salpetersäure, so erscheint das Quecksilber als glänzender Überzug; dieses so hergerichtete Blech ist aber als Kathode vollkommen passiv. Weder Kupfer noch Silber schlägt sich beim Durchleiten des Stromes darauf nieder. Ein großer Vortheil des oben beschriebenen Verfahrens, das Aluminium vorzubereiten, liegt auch darin, dass sich auf dem so vorbehandelten Aluminium durch verhältnismäßig starke Ströme ein fester, gleichmäßiger galvanischer Niederschlag in den

Digitized by Google

gewöhnlichen Galvanisierungsbädern ohne jegliche Zuthat herstellen lässt. So wurden aus concentrierter Kupfervitriollösung durch einen Strom von vier Bunsen-Elementen ohne weiteren Widerstand als den des Bades in der Zeit von einer halben Minute ausgezeichnete Niederschläge in hinreichender Stärke erzielt.

Patentanspruch: Ein Verfahren zum Überziehen von Aluminium mit Metallüberzügen, darin bestehend, dass das Aluminium, welches amalgamiert sein kann, zunächst in eine dasselbe chemisch angreifende Flüssigkeit getaucht und dann, während noch eine dünne Schicht dieser Flüssigkeit an ihm haftet, in eine Salzlösung des Metalles, welches niedergeschlagen werden soll, getaucht wird.

Ehe Aluminium versilbert, vergoldet etc. wird, soll man es nach E. van Aubel[1]) mit einer äußerst dünnen Kupferschicht überziehen.

Das Verfahren von C. T. J. Oppermann[2]) besteht darin, dass das gereinigte Aluminium zuerst in ein Bad eingetaucht wird, das aus der Lösung eines Quecksilbersalzes, z. B. Quecksilbersulfat, in einer Lösung von Kaliumcyanid besteht. Dabei hat sich eine Temperatur von 66° für das Bad während der Behandlung der Aluminiumgegenstände als vortheilhaft gezeigt. Sollte das Aluminium nicht rein sein, oder soll von einer vorherigen Reinigung desselben abgesehen werden, so ist dem Quecksilber-Cyankaliumbad etwas Ammoniak hinzuzusetzen, doch ist dieses Verfahren, da sich bei demselben eine häufige Erneuerung des Bades erforderlich macht, weniger vortheilhaft. Der aus dem Quecksilber-Cyankaliumbad kommende Aluminiumgegenstand wird in reinem Wasser gewaschen und hierauf in ein zweites Bad zur eigentlichen Galvanisierung eingetaucht. Dieses zweite Bad kann aus einer Verbindung des Cyans mit einem geeigneten Metalle, z. B. Kupfer oder Silber, oder selbst aus

[1]) Lum. él. (1894) 53, 36. — [2]) D. P. 82.423 vom 20. 4. 1894; vgl. S. 239.

Digitized by Google

einer Kupfersulfatlösung bestehen. Eine Anode aus dem Metalle, das die Base der Lösung bildet, ist in die Flüssigkeit eingetaucht. Es wird nun auf dem gewöhnlichen galvanischen Wege eine auf dem Aluminium fest und sehr innig anhaftende Schicht hergestellt. Das mit einer Schicht überzogene Aluminium kann eventuell aus dem ersten galvanischen Bade herausgenommen und in ein anderes zur weiteren Galvanisierung eingetaucht werden. So kann z. B. ein Aluminiumgegenstand erst mit einer Kupferschicht und hierauf mit einer von Nickel oder Silber plattiert werden. Die Stärke der Lösungen kann dieselbe wie bei den gewöhnlichen galvanischen Bädern sein. Für das erste Bad hat sich eine Lösung von 2 Th. Kaliumcyanid in 30 Th. Wasser, worin 1 Th. Quecksilbersulfat gelöst wird, als vortheilhaft erwiesen. An Stelle des Quecksilbersulfats kann ein anderes in einer Kaliumcyanidlösung lösliches Quecksilbersalz angewendet werden; auch können die Lösungsverhältnisse innerhalb ziemlich weiter Grenzen variieren.

Patentansprüche: 1. Verfahren zum Elektroplattieren von Aluminium, gekennzeichnet durch das Eintauchen der reinen Aluminiumgegenstände in ein Bad, bestehend aus der Lösung eines Quecksilbersalzes in einer Lösung von Cyankalium und darauffolgendes Waschen des Gegenstandes in Wasser, worauf derselbe in einem, das niederzuschlagende Metall in Lösung enthaltenden galvanischen Bade gewöhnlicher Zusammensetzung der eigentlichen Galvanisierung unterworfen wird. 2. Bei dem unter 1. beanspruchten Verfahren die Hinzufügung einer geringen Menge Ammoniak in das erste Bad, falls der Aluminiumgegenstand nicht chemisch rein ist.

Aluminium, Eisen, Stahl, Kupfer, Messing, Blei, Zink etc. überziehen W. A. Thoms und W. H. Burgum[1]) mit einer neuen, sehr harten Legierung, deren Farbe mit der Zusammensetzung des Bades sich ändert. Letzteres enthält in wechselnden Mengen Zinn-, Zink- und Cadmiumchlorid,

[1]) E. P. 7854 vom 20. 4. 1894.

Digitized by Google

Natriumphosphat und Alkalitartrat. Cadmiumchlorid kann auch fehlen. Soll das Bad zugleich als Elektricitätsquelle dienen, so wird es concentrierter genommen und auf 80—90° erwärmt. Als Anode kann eine Legierung dienen, die annähernd die Zusammensetzung der gewünschten hat.

Ehe Aluminiumgegenstände mit Metallüberzügen versehen werden, will sie W. H. Legate[1]) folgenden Behandlungen unterwerfen. Eintauchen in verdünnte Schwefelsäure und Borsäure (auf 1 *l* Wasser 22, beziehungsweise 2,5—3 *g*); in 45° warme Ätzkalilösung, Waschen mit Wasser. Eintauchen in 4,5 *l* Schwefelsäure, 1,8 *kg* Natronsalpeter, 60 *g* Salzsäure, 0,8 *g* Ruß. Abspülen, Bad von 38° aus 4,5 *l* Wasser, 2,25 *l* concentrierter Ammoniaklösung, 1,8 *kg* Kaliumcyanid, 0,23 *kg* Zinkchlorid, 0,15 *kg* Potasche, 0,012 *kg* Arsenik; dann ein Bad aus 4,5 *l* Wasser, 6,8 *l* concentrierter Ammoniaklösung, 0,9 *kg* Kaliumcyanid, 0,36 *kg* Soda, 0,12 *kg* Kupferchlorid, 0,075 *kg* Arsenik.

Zum Verkupfern des Aluminiums reinigt Ch. Margot[2]) die Platte in warmer Alkalicarbonatlösung, wodurch sie rauh und porös wird, wäscht in fließendem Wasser, taucht in heiße 5%ige Salzsäure, wäscht oberflächlich, so dass nicht alles Chloraluminium entfernt wird, gibt in verdünnter saurer Kupfersulfatlösung ohne Strom einen leichten Kupferüberzug, wäscht jetzt sorgfältig die noch anhaftende Chlorverbindung aus und verstärkt dann die dünne Haut elektrolytisch.

E. Quintaine, Cl. Lepsch und G. Weil[3]) haben gefunden, dass durch Zusatz organischer Stoffe aus der Familie der Kohlehydrate und zwar besonders von Zuckerarten[4]), wie Rohrzucker (als solchem oder invertiert), Lactose,

[1]) E. P. 5789 vom 19. 3. 1895. — [2]) Rev. gén. Sciences 1896, Nr. 4; L'El. (1896) 11, Nr. 275; 12, 237; El. (1896) 9, 237; Wied. Beibl. 20, Nr. 4; Elektroch. Z. (1896) 3, 18. — [3]) D. P. 97.580 vom 15. 5. 1897; E. P. 12.691 vom 22. 5. 1897. — [4]) Vgl. vorher S. 212 u. 228.

Digitized by Google

Maltose zu den bekannten Mischungen sich Bäder schaffen lassen, in denen das Überziehen von Aluminium mit anderen Metallen, wie z. B. Nickel, Gold, Silber leicht und in größter Vollkommenheit erzielt werden kann. Die Vorbereitung des Aluminiums durch Beizen und Abbrennen bleibt dieselbe wie bisher; die Bäder können kalt oder warm Verwendung finden.

Patentanspruch: Verfahren zum Überziehen von Aluminium mit anderen Metallen auf elektrolytischem Wege, gekennzeichnet durch die Anwendung von Bädern, die neben den zur Benutzung gelangenden Metallsalzen oder Doppelsalzen einen Zusatz einer organischen Verbindung aus der Klasse der Kohlenhydrate, vorzugsweise Rohrzucker, Invertzucker, Maltose, Lactose enthalten.

Aluminiumloth, das aus einer Zink-, Zinn- (oder Wismuth-) Legierung besteht, überziehen H. Griffith und A. E. Kempler[1]) in ausgewalztem Zustande galvanisch mit Nickel oder Silber und verdichten es nachher durch Behämmerung oder Pressung.

Um bei der Herstellung dunkler Metallüberzüge auf Aluminium den vorherigen Zink- oder Quecksilberbeschlag zu umgehen, wird das Aluminium nach G. Weil und A. Levy[2]) oberflächlich mit einer alkalischen Lösung eines Metallsalzes behandelt, dessen Oxyd sich im Überschuss des Alkalis löst, und das bei elektrolytischer Zersetzung durch den Strom oder elektropositive Metalle sein Metall in fein vertheiltem Zustande ausscheiden kann. Als solche Metalle eignen sich vorzüglich Nickel- und Kobaltlösungen, obschon es nicht ausgeschlossen erscheint, das Verfahren auf andere Metalle derselben Art, wie Kupfer, anwenden zu können. Durch diese stark alkalischen Lösungen[3]) wird das Aluminium oberflächlich geätzt, wobei das entstehende Aluminat sich sofort mit der alkalischen Metall-

[1]) D. P. 98.650. – [2]) D. P. 100.889 vom 3. 2. 1898. — [3]) Vgl. S. 238 u. 246.

Digitized by Google

lösung unter Entstehung eines feinen Niederschlages von Metall umsetzt, der sich auf dem Aluminium wie auf eine Elektrode festsetzt. Man kann die Reaction zweckmäßig durch Zufügung von Salzen, wie Salmiak, schwefelsaurem Ammonium u. s. w., und von Cyanverbindungen, wie Cyankalium, Rhodankalium u. s. w., beschleunigen und sie auch durch Erwärmen oder durch Anwendung des elektrischen Stromes unterstützen. Bedient man sich des letzteren, so kann man den dazu benutzten Apparat in Form der sogenannten inneren Batterie anordnen. Der auf diese Weise erzeugte Niederschlag haftet auf dem Aluminium vollkommen fest und erweist sich auch gegen Säureeinwirkung und Oxydation sehr widerstandsfähig. Dabei zeigt er einen hohen Glanz und lässt sich in jeder beliebigen Schattierung, sowohl mit matter, als hochglänzender Oberfläche erzielen. Es hat sich bei Anwendung des elektrischen Stromes vortheilhaft erwiesen, die Anode aus unlöslichem Material, wie Kohle oder Platin, herzustellen. Bei dem Gebrauch von Nickel- und Kobaltsalzen sind für die meisten Zwecke folgende Verhältnisse als die geeignetsten gefunden worden: 0,5 *kg* Nickel- oder Kobaltchlorid (wohl -chlorür), in 100 *l* Wasser gelöst, wird mit 1 *l* Handelsammoniak bis zum Lösen des entstandenen Niederschlages versetzt und dieser Lösung noch je 0,5 *kg* Salmiak und Kaliumcyanid und erforderlichenfalls noch 2 *kg* Schwefelcyankalium zur Erzielung besonders tiefschwarzer Färbungen zugesetzt. Diese Verhältnisse sind natürlich je nach den Umständen, je nach der Tiefe der zu erhaltenden Färbung zu variieren und lässt sich statt des Ammoniaks jedes andere Alkali anwenden. Ebenso lassen sich die Zusätze durch gleichwertige Salze, wie schwefelsaures Ammon oder Alkalisalze, ersetzen.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Herstellung dunkler Metallüberzüge auf Aluminium, dadurch gekennzeichnet, dass der Aluminium-

Digitized by Google

gegenstand mit einer alkalischen Metalllösung, zum Beispiel einer ammoniakalischen Nickel- oder Kobaltlösung, mit oder ohne Zusatz von Cyaniden und Schwefelcyankaliverbindungen behandelt und hierdurch in einer einzigen Operation mit einem dicht haftenden Metallüberzug versehen wird. 2. Eine Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Ausscheidung des fein zertheilten Metallniederschlages auf dem Aluminium durch Anwendung des elektrischen Stromes beschleunigt wird.

Die zum galvanischen Plattieren anderer Metalle angewendeten Bäder sind ferner nach G. Weil und A. Levy[1]) direct auch für Aluminium verwendbar, wenn man ihnen einen Zusatz von Dioxybenzolverbindungen, Pyrocatechin oder Hydrochinon oder einer Mischung beider gibt. Indem diese organischen Reductionsmittel auch auf das zu plattierende Aluminium selbst einwirken, ermöglichen sie die directe Verbindung desselben mit dem durch den elektrolytischen Process niedergeschlagenen Metall. Dieses Verfahren bietet außer seiner allgemeinen Anwendbarkeit noch den Vortheil, dass es sich wie jedes galvanische Verfahren schneller und mit viel größerer Sicherheit ausführen lässt als die eine gewisse chemische Kenntnis und Geschicklichkeit voraussetzenden nicht elektrolytischen Methoden. Es lassen sich nach diesem Verfahren beliebige Schattierungen von höchstem Glanze bis zur mattesten Fläche erhalten, was bisher ebenfalls nicht gelang.

Patentanspruch: Verfahren zum Plattieren von Aluminium mit einem beliebigen Metallüberzug unter Benutzung der gewöhnlichen, in der Galvanostegie üblichen Metallsalz- oder Metalldoppelsalzbäder, dadurch gekennzeichnet, dass die letzteren mit Dioxybenzolverbindungen, insbesondere Pyrocatechin und Hydrochinon, versetzt werden, wodurch die Reduction der Metallverbindungen glatt vor sich geht.

Die Bäder können[2]) auch Ammoniumpyrogallat, -gallat

[1]) D. P. 102.965 vom 21. 3. 1898. — [2]) E. P. 22.961 vom 6. 10. 1897; F. P. 269.980.

Digitized by Google

oder andere als photographische Entwickler benutzten Substanzen enthalten. Das Kupferbad wird vortheilhaft mit krystallisiertem Kupferchlorid hergestellt und warm gebraucht. Hauptsächlich werden alkalische Bäder verwendet. Sie können aber auch neutral sein oder mit Gallussäure, Weinsäure oder anderen organischen Säuren versetzt werden. Das Aluminium kann in einem solchen Bade erst verkupfert und dann in einem gewöhnlichen versilbert oder vergoldet werden.

O. P. Nauhardt[1]) nimmt zur Versilberung eine wässrige Lösung von fast gleichen Theilen Silbernitrat und Kaliumcyanid, wobei die Menge des letzteren diejenige des ersteren nur um gerade soviel übersteigt, als unbedingt nöthig ist, um die Salze vollständig zu lösen und das Bad für den elektrischen Strom leitungsfähig zu machen. Die kaustischen Eigenschaften dieses Bades, die immer noch genügen, um das Aluminium anzugreifen, werden dann durch einen entsprechenden Zusatz eines Alkaliphosphates, besonders Ammoniumphosphat, neutralisiert. Das Aluminium wird vorher in der gewohnten Weise[2]) vorbereitet, indem man es mit kaustischem Kali beizt und reinigt und dann mit gepulvertem Bimsstein abreibt und poliert.

Patentanspruch: Ein Verfahren zur Versilberung von Aluminium, gekennzeichnet durch die Verwendung eines kalten Bades, bestehend aus Silbernitrat und Cyankalium in fast gleichen Mengen, sowie Alkaliphosphat, besonders Ammoniakphosphat.

Die Vernickelung und Verkupferung kann nach demselben Erfinder[3]) mindestens ebenso glatt und sicher vor sich gehen, wie die Versilberung, wenn man den aus Kupfer- oder Nickelnitrat und Kaliumcyanid in annähernd gleichen Mengen zusammengesetzten Bädern die kaustischen Eigen-

[1]) D. P. 100.786 vom 1. 5. 1898. — [2]) Vgl. S. 238 u. 246. — [3]) D. P. 101.628 vom 6. 7. 1898; Zus. z. D. P. 100.786.

Digitized by Google

schaften durch Zusatz von Phosphorverbindungen, besonders Ammoniumphosphat[1]) benimmt. Diese Bäder werden erhitzt. Billiger ist folgende Änderung: Das Nickelbad wird aus Chlornickel oder aus schwefelsaurem Nickel hergestellt, und es wird eine entsprechende Menge einer Phosphorverbindung, besonders Ammoniumphosphat, zugegeben; hierauf wird das Bad leicht gesäuert, um einen sich darin bildenden überschüssigen Niederschlag wieder aufzulösen. Wenn das Bad schwefelsaures Nickel enthält, wird Salzsäure zur Säuerung benutzt, enthält es dagegen Chlornickel, so säuert man mit Schwefelsäure. Das Bad wird heiß verwendet. Auf diese Art ist es auch möglich, Aluminium direct zu vergolden. Indess hat dies in industrieller Hinsicht weniger Bedeutung, weil das poröse Aluminium bei directer Vergoldung zu viel Gold aufnehmen würde; es wird deshalb meist vorzuziehen sein, das Aluminium vorher zu verkupfern.

Patentansprüche: 1. Die Anwendung des im Hauptpatente beschriebenen Verfahrens zur directen Verkupferung und Vernickelung von Aluminium, gekennzeichnet durch die Verwendung heißer Bäder, bestehend aus Kupfer-, beziehungsweise Nickelnitrat und Cyankalium in fast gleichen Mengen, sowie Phosphorverbindungen, besonders Ammoniakphosphat. 2. Das unter 1. gekennzeichnete Verfahren dahin abgeändert, dass zur directen Vernickelung von Aluminium heiße Bäder aus Chlornickel oder schwefelsaurem Nickel und Phosphorverbindungen, besonders Ammoniakphosphat, verwendet werden, in denen ein sich bildender Niederschlag durch einen geringen Zusatz von Schwefelsäure, beziehungsweise Salzsäure wieder gelöst wird.

g) Verschiedenes und Statistik.

Zur Erzielung guter Aluminiumgüsse erhitzt A. E. Hunt[2]) nach dem Eingießen des Metalles die Form elektrisch. Von

[1]) Phosphate gebrauchen auch Lensaigne u. Leblanc, F. P. 265.074, als Zusatz zu cyankalischen Kupfer-, Silber- und Goldbädern. — [2]) El.; Eclair. él. (1897) 11, 167.

Digitized by Google

den dazu dienenden beiden Contactringen wird der untere allmählich dem oberen genähert, während die dadurch freigelegte Außenseite der Form durch einen Luftstrom gekühlt wird. Das Verfahren wird von der Pittsburgh Reduction Co. mit Erfolg angewendet.

Ein deutsch-amerikanisches Syndicat macht nach J. W. Richards[1]) an den Fällen von Sarpsfos zwischen Christiania und Göteborg 10.000 Pf. nutzbar.

Vor 2 Jahren wurden nach Germain[2]) mit 11.700 Pf. täglich 6670 *kg* Aluminium erzeugt. Die Vereinigten Staaten, und in ihnen nur die Pittsburgh Reduction Co., producierten[3]) 1897 1800 *t*, 1898 2360 *t*[4]).

J. W. Richards[5]) gibt folgende Übersicht über die Aluminiumfabriken[6]):

	Pf.	Production *kg*
Vereinigte Staaten.		
New Kensington, Pa. . .	1.600	900
Niagara Falls, N. Y. . .	1.600	1.100
» » » . .	5.500	3.100
Schweiz.		
Rheinfälle	4.000	2.250
Rheinfelden	6.000	3.600
Frankreich.		
La Praz	2.500	1.300
Saint Michel	2.000	1.100
» »	2.000	1.100
Großbritannien.		
Foyers-Fälle	3.000	1.800
Norwegen.		
Sarpsfos-Fälle	5.000	2.900

[1]) J. Frankl. Inst. (1896) 141, 377. — [2]) El. World (1897) 29, 768. — [3]) Ro. (1898) 6, 27. — [4]) Eng. Min. J. 7. 1. 1899. — [5]) J. Frankl. Inst. (1896) 141, 378. — [6]) Über Production vgl. u. a. auch Packard, West. El. 9, 25; Dagger, Bull. Musée Commerc., El. Rev. (1892) 30, 440; Dreyfus, Wagn. Jahr. (1894) 40, 359.

Digitized by Google

W. Borchers[1]) macht folgende Angaben:

Die Anlagen wurden eingerichtet von den Firmen	Jetzige Eigenthümer	Verfügbare Kraftquellen			Davon in Betrieb		
		Wasserkraft Pf.	Dampfkraft Pf.	Gaskraft Pf.	Wasserkraft Pf.	Dampfkraft Pf.	Gaskraft Pf.
Vereinigte Staaten.							
Pittsburgh Reduction Co., Westmoreland Co. und Niagara Co.	Pittsburgh Reduction Co. New Kensington Pa. und Niagara Falls, N. Y.		—	—	1900	2500	Naturgas 2500
England.							
System Héroult; Escher, Wyss & Co., Zürich, Turbinen; Maschinenfabrik Örlikon, Dynamos.	British Aluminium Comp., London. Werke: Foyers, Schottland	5000	—	—	2000	—	—
Frankreich.							
Ing. Paul Héroult	Société Électrometallurgique Française, Werke zu La Praz	13000	—	—	7500	—	—
	Les Sordrettes	15000	—	—	noch nicht in Betrieb		
	Société des Produits Chimiques d'Alais et la Camargue, Werk zu Calypso	2000	—	—	2000	—	—
Minet?	Société industrielle d'Aluminium, Werk zu St. Michel	4000	—	—	4000	—	—
Schweiz.							
Maschinenfabrik Örlikon, Dynamos; Escher, Wyss & Co., Zürich, Turbinen.	Aluminium-Industrie-A.-G., Neuhausen. Neuhausener Werke	4500	—	—	4500	—	—

[1]) Z. Elektroch. (1899) 6, 63. Peters, Elektrometallurgie, I. 17

Digitized by Google

Die Angaben über die Production schwanken von 182,5 *kg* bis 650 *kg* pro Jahrespferdekraft.

Der Preis von 1 *kg* 98%igem Aluminium betrug[1]) Ende 1897 in Amerika 3,40 M., von 90%igem 3 M. Die Kosten der Herstellung von 1 *kg* schätzt Roberts-Austen auf 2,52 M., wovon nur 0,23 M. auf elektrische Energie kommen.

[1]) Ro. (1898) 6, 27 u. 28.

Digitized by Google

Literatur.

Am. Chem. J. = American Chemical Journal.
Ann. = Annalen der Chemie und Pharmacie (Liebig's).
Ann. Chim. Phys. = Annales de Chimie et de Physique.
Ann. ind. = Annales industrielles.
Ann. min. = Annales des mines.
A. P. = Amerikanisches Patent.
B. = W. Borchers, Elektro-Metallurgie. 2. Auflage. Braunschweig 1896.
Berg-Hüttenm. J. = Berg- und Hüttenmännisches Jahrbuch der k. k. Bergakademien zu Leoben und Přibram und der königlich ungarischen Bergakademie zu Schemnitz (Wien).
Berg-Hüttenm. Z. = Berg- und Hüttenmännische Zeitung (Leipzig).
B. P. = Belgisches Patent.
Bull. intern. de l'él. = Bulletin internationale de l'électricité.
Bull. soc. d'enc. = Bulletin de la société d'encouragement pour l'industrie nationale (Paris).
Centralbl. El. = Centralblatt für Elektrotechnik (München und Leipzig).
Centrztg. Opt. Mech. = Centralzeitung für Optik und Mechanik.
Chem. N. = Chemical News.
Chem.-Z. = Chemiker-Zeitung (Coethen).
Compt. rend. = Comptes rendus des travaux hebdomaires des scéances de l'Académie des sciences.
D. = Ernst Friedrich Dürre, Ziele und Grenzen der Elektrometallurgie. Leipzig 1896.
Dingl. = Dingler's Polytechnisches Journal (Stuttgart).
D. P. = Deutsches Reichspatent.
Eclair. él. = L'Eclairage électrique.
El. = The Electrician (London).
El. Anz. = Elektrotechnischer Anzeiger (Berlin).
Elec. = L'Electricité (Paris).
El. Echo = Elektrotechnisches Echo (Leipzig).

Digitized by Google

ANGEWANDTE ELEKTROCHEMIE.

IN DREI BÄNDEN.

VON Dr. FRANZ PETERS.

I. Band:

Die Primär- und Secundär-Elemente.

Mit 73 Abbildungen.

23 Bogen. Octav. Geheftet 1 fl. 65 kr. = 3 M. Elegant gebunden 2 fl. 20 kr. = 4 M.

II. Band:

Anorganische Elektrochemie

(in 2 Abtheilungen).

Erste Abtheilung:

Elektrochemie der Metalloide und der Alkalimetalle.

Mit 41 Abbildungen.

20 Bogen. Octav. Geh. 1 fl. 65 kr. = 3 M. Eleg. geb. 2 fl. 20 kr. = 4 M.

Zweite Abtheilung:

Elektrochemie der Erdalkali-, Erd- und Schwermetalle.

Mit 1 Abbildung.

16 Bogen. Octav. Geh. 1 fl. 65 kr. = 3 M. Eleg. geb. 2 fl. 20 kr. = 4 M.

III. Band:

Organische Elektrochemie.

Mit 5 Abbildungen.

15 Bogen. Octav. Geheftet 1 fl. 65 kr. = 3 M. — Elegant gebunden 2 fl. 20 kr. = 4 M.

A. Hartleben's Verlag in Wien, Pest und Leipzig.

Digitized by Google

Die Galvanoplastik.

Ausführliches Lehrbuch der Galvanoplastik und Galvanostegie

nach den

neuesten theoretischen Grundsätzen und praktischen Erfahrungen

bearbeitet von

Julius Weiss.

Mit 61 Abbildungen. — Vierte, völlig umgearbeitete, vermehrte und verbesserte Auflage von **J. F. Bachmann,** Ingenieur.

25 Bogen. Octav. Geh. 2 fl. 20 kr. = 4 M. Elegant geb. 2 fl. 65 kr. = 4 M. 80 Pf.

Die Galvanostegie.

Mit

besonderer Berücksichtigung der fabriksmäßigen Herstellung

dicker Metallüberzüge auf Metallen

mittelst des galvanischen Stromes.

Von

Josef Schaschl.

Mit 72 Abbildungen.

15 Bogen. Octav. Geheftet 1 fl. 65 kr. = 3 M. Elegant gebunden 2 fl. 20 kr. = 4 M.

Betrieb der Galvanoplastik mit dynamo-elektr. Maschinen

zu Zwecken der graphischen Künste.

Von

Ottomar Volkmer.

Mit 47 Abbildungen.

16 Bogen. Octav. Geheftet 2 fl. 20 kr. = 4 M. Elegant gebunden 2 fl. 65 kr. = 4 M. 80 Pf.

A. Hartleben's Verlag in Wien, Pest und Leipzig.

Digitized by Google

A. Hartleben's Elektro-technische Bibliothek.

Eine Darstellung des ganzen Gebietes

der angewendeten Elektricität nach dem Standpunkte der Gegenwart.

Mit Tausenden von Abbildungen.

INHALT DER SAMMLUNG:

I. Band. Glaser-De Cew. **Die dynamo-elektrischen Maschinen.** Ihre Geschichte, Grundlagen, Construction und Anwendungen. 6. Aufl., bearbeitet von Dr. F. Auerbach. — II. Band. **Die elektrische Kraftübertragung** und ihre Anwendung in der Praxis, mit besonderer Rücksicht auf die Fortleitung und Vertheilung des elektrischen Stromes. Von Eduard Japing. 3. Auflage. — III. Band. **Das elektrische Licht.** Von Dr. A. von Urbanitzky. 3. Auflage. — IV. Band. **Die galvanischen Batterien, Accumulatoren und Thermosäulen.** Eine Beschreibung der hydro- und thermo-elektrischen Stromquellen mit besonderer Rücksicht auf die Bedürfnisse der Praxis. Von W. Ph. Hauck. 4. Auflage. — V. Band. **Die Verkehrs-Telegraphie,** mit besonderer Rücksicht auf die Bedürfnisse der Praxis. Von J. Sack. — VI. Band. **Telephon, Mikrophon und Radiophon,** mit besonderer Rücksicht auf ihre Anwendung in der Praxis. Von Theodor Schwartze. 3. Auflage. — VII. Band. **Die Elektrolyse, Galvanoplastik und Reinmetallgewinnung,** mit besonderer Rücksicht auf ihre Anwendung in der Praxis. Von Eduard Japing. 2. Auflage. — VIII. Band. **Die elektrischen Mess- und Präcisions-Instrumente.** Ein Leitfaden der elektrischen Messkunde. Von A. Wilke. 2. Auflage. — IX. Band. **Die Grundlehren der Elektricität,** mit besonderer Rücksicht auf ihre Anwendungen in der Praxis. Von W. Ph. Hauck. 3. Auflage. — X. Band. **Elektrisches Formelbuch** mit einem Anhange, enthaltend die elektrische Terminologie in deutscher, französischer und englischer Sprache. Von Prof. Dr. P. Zech. — XI. Band. **Die elektrischen Beleuchtungs-Anlagen,** mit besonderer Berücksichtigung ihrer praktischen Ausführung. Von Dr. A. v. Urbanitzky. 3. Auflage. — XII. Band. **Die elektrischen Einrichtungen der Eisenbahnen und das Signalwesen.** Von L. Kohlfürst. — XIII. Band. **Die elektrischen Uhren und die Feuerwehr-Telegraphie.** Von Dr. A. Tobler. — XIV. Band. **Die Haus- und Hôtel-Telegraphie.** Von O. Canter. 2. Auflage. — XV. Band. **Die Anwendung der Elektricität für militärische Zwecke.** Von Dr. Fr. Waechter. — XVI. Band. **Die elektrischen Leitungen und ihre Anlage für alle Zwecke der Praxis.** Von J. Zacharias. 2. Auflage. — XVII. Band. **Die elektrische Eisenbahn** bezüglich ihres Baues und Betriebes. Von Josef Krämer. — XVIII. Band. **Die Elektro-Technik in der praktischen Heilkunde.** Von Prof. Dr. Rud. Lewandowski. — XIX. Band. **Die Spannungselektricität, ihre Gesetze, Wirkungen und technischen Anwendungen.** Von Prof. K. W. Zenger. — XX. Band. **Die Weltlitteratur der Elektricität und des Magnetismus, 1860—1883.** Von Gustav May. — XXI. **Die Motoren der elektrischen Maschinen** mit **Bezug auf** Theorie, Construction und Betrieb. Von Theodor Schwartze. — XXII. Band. **Die Generatoren hochgespannter Elektricität.** Von Prof. Dr. J. G. Wallentin. — XXIII. Band. **Das Potential** und seine Anwendung zur Erklärung elektrischer Erscheinungen. Von Dr. O. Tumlirz. — XXIV. Band. **Die Unterhaltung und Reparatur der elektrischen Leitungen.** Von J. Zacharias. — XXV. Band. **Die Mehrfach-Telegraphie auf Einem Drahte.** Von A. E. Granfeld. — XXVI. Band. **Die Kabeltelegraphie.** Von Max Jüllig. — XXVII. Band. **Das Glühlicht,** sein Wesen und seine Erfordernisse. Von Etienne de Fodor. — XXVIII. Band. **Geschichte der Elektricität.** Von Dr. Gustav Albrecht. — XXIX. Band. **Blitz und Blitz-Schutzvorrichtungen.** Von Dr. A. v. Urbanitzky. — XXX. Band. **Die Galvanostegie** mit besonderer Berücksichtigung der fabriksmässigen Herstellung von Metallüberzügen. Von Josef Schaschl. — XXXI. Band. **Die Technik des Fernsprechwesens.** Von Dr. V. Wietlisbach. — XXXII. Band. **Die elektro-technische Photometrie.** Von Dr. Hugo Krüss. — XXXIII. Band. **Die Laboratorien der Elektro-Technik.** Von August Neumayer. — XXXIV. Band. **Elektricität und Magnetismus im Alterthume.** Von Dr. A. v. Urbanitzky. — XXXV. Band. **Magnetismus und Hypnotismus.** Von G. W. Gessmann. 2. Auflage. — XXXVI. Band. **Die Anwendung der Elektricität bei registrirenden Apparaten.** Von Dr. Ernst Gerland. — XXXVII. Band. **Elektricität und Magnetismus als kosmotellurische Kräfte.** Von Dr. Theodor Hoh. — XXXVIII. Band. **Die Wirkungsgesetze der dynamo-elektrischen Maschinen.** Von Dr. F. Auerbach. — XXXIX. Band. **Materialien für Kostenvoranschläge elektrischer Lichtanlagen.** Von Etienne de Fodor. — XL. Band. **Die Zeittelegraphen und die elektrischen Uhren vom praktischen Standpunkte.** Von Ladislaus Fiedler. — XLI. Band. **Die elektrischen Motoren** mit besond. Berücksichtigung der elektrischen Strassenbahnen. Von Etienne de Fodor. — XLII. Band. **Die Glühlampe.** Ihre Herstellung und Anwendung in der Praxis. Von J. Zacharias. — XLIII. Band. **Die elektrischen Verbrauchsmesser.** Von Etienne de Fodor. — XLIV. Band. **Die elektrische Schweissung und Löthung.** Von Etienne de Fodor. — XLV. Band. **Die elektrischen Accumulatoren** und ihre Verwendung in der Praxis. Von J. Sack. — XLVI. Band. **Elektricität direct aus Kohle.** Von Etienne de Fodor. — XLVII., XLVIII., XLIX. und L. Band. **Angewandte Elektrochemie.** In vier Bänden. Von Dr. Franz Peters. I. Band, Die Primär- und Secundär-Elemente. II. Band, 1. und 2. Abtheilung, Anorganische Elektrochemie. III. Band Organische Elektrochemie. — LI. und LII. Band. **Materialistisch-hypothetische Sätze** und Erklärung des Wesens und der Kraftäusserungen des elektrischen Fluidums In zwei Bänden. Von F. Ph. Stögermayr. — LIII., LIV. LV. und LVI. Band. **Elektrometallurgie und Galvanotechnik.** Ein Hand- und Nachschlagebuch für die Gewinnung und Bearbeitung der Metalle auf elektrischem Wege. U. s. w. In vier Bdn. Von Dr. Fr. Peters.

Pro Band geheftet à 1 fl. 65 kr. = 3 Mark = 4 Franc = 1 R. 80 Kop.; eleg. gebunden à 2 fl. 20 kr. = 4 Mark = 5 Franc 35 Cts. = 2 R. 40 Kop. pro Band.

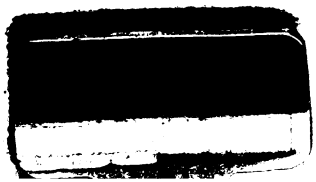
Jeder Band ist für sich vollkommen abgeschlossen und einzeln käuflich.

A. Hartleben's Verlag in Wien, Pest und Leipzig.

Digitized by Google

B89089717359
B89089717359A

Digitized by Google



Digitized by Google

89089717359

b89089717359a

Digitized by Google